

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS
E INTEGRAIS PARA A EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DE
CAMADAS INTERNAS DA MOLÉCULA C_2N_2**

Elisangela Aparecida y Castro*

Dissertação de Mestrado apresentada a Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA, área de concentração Física Atômica e Molecular

Orientador: Prof. Dr. Sergio Eduardo Michelin

*bolsista CNPq

Florianópolis - SC
Setembro, 2003

Dedico este trabalho à minha Mãe

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Sérgio Eduardo Michelin por ter aceitado me orientar nesse trabalho, pela orientação e confiança que me passou durante todo esse período.

Aos Professores Doutores Teodósio Kroin e Milton M. Fujimoto por terem aceitado participar deste momento contribuindo com suas valiosas críticas e sugestões.

Aos colegas do Laboratório de Espalhamento de Elétrons.

À todos meus amigos do Departamento de Física. Em especial: Alexandre Magno (Mostro), Gerson, Humberto e Marcos Scopel .

À minha mãe Esnne, que sempre me apoiou em tudo, meus irmãos Diogenes, Dionei e Eleila, e meus sobrinhos e sobrinhas, por tudo.

Ao meu namorado Fábio, pelo amor e carinho.

À todos professores que tive até hoje.

À agência financiadora: CNPq.

Agradeço à DEUS, pois sem ele nada seria possível.

Conteúdo

Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Abreviações	iv
Introdução	1
1 Teoria Geral Do Espalhamento	4
1.1 Descrição Dos Fenômenos Do Espalhamento	4
1.2 Seção de Choque	6
1.3 Equações de Espalhamento	8
1.4 Cálculo da Amplitude de Espalhamento	12
1.5 Aproximação de Born	14
1.6 Método das Ondas Parciais	15
1.7 Diferença de Fase	18
2 Descrição do Alvo	21
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	21
2.2 O Método LCAO-MO-SCF	24
2.3 O Alvo	25
3 Métodos Utilizados	28
3.1 Potencial Estático Troca	28
3.2 Método da Onda Distorcida (DWA)	32
3.3 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)	35
3.4 Seção de Choque Diferencial	39
3.5 Método da Onda Distorcida Completada com Born (DWA – CB)	40
4 Resultados e Discussão	42
4.1 Pacote Computacional	42
4.2 Força de Oscilador Generalizado	44
4.3 Resultados das Seções de Choque	46
4.4 Razão entre as Seções de Choque Integrais	65
5 Conclusões	71
Referências Bibliográficas	72

Resumo

No presente trabalho, aplicamos o método da onda distorcida (MOD) combinado com o método variacional iterativo da Schwinger (SVIM), para calcular as seções de choque diferenciais (DCS) e integrais (ICS) inelásticas, a partir da excitação de elétrons presos a camadas internas da molécula C_2N_2 . Mais especificamente, mediante impacto eletrônico, realizamos a excitação de elétrons da camada interna $2\sigma_g$ e $2\sigma_u$ da molécula de C_2N_2 para a primeira camada excitada $2\pi_u$ $\{X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_g(\text{carbono}1s2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)\}$ $2\pi_u\{X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_u(\text{carbono}1s2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)\}$, na faixa de energias de 300-900eV para o elétron incidente, distinguindo se a transição é para um estado singleto ou tripleto. Em seguida calculamos a razão entre as seções de choque integradas, RI(3:1), para o estado final tripleto e o singleto. Verificamos que a razão RI(3:1) segue o mesmo padrão obtido anteriormente para outros alvos moleculares, apresentando picos de ressonâncias localizados imediatamente acima do primeiro limiar de excitação. Porém, para energias do elétron incidente um pouco acima do primeiro limiar de excitação, a razão RI(3:1) decai de maneira uniforme e bastante suave.

Abstract

In the work, we apply the distorted-wave approximation (DWA) in combination with the Schwinger variational iterative method (SVIM), in order to obtain the differential (DCS) and integral (ICS) cross sections for the excitation for core-level electrons in the C_2N_2 molecule. More specifically, using electronic impact, we did the inner-shell electronic excitation from $2\sigma_g$ and $2\sigma_u$ to the first excited states of C_2N_2 molecule, $2\pi_u$ $\{X^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1,3\Pi_g(\text{carbon}1s2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)\}$ $2\pi_u\{X^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1,3\Pi_u(\text{carbon}1s2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)\}$, over an incident energy range of 300-900 eV, distinguishing whether the final states are singlet or triplet core-excited states. We then calculate the ratios, RI(3:1), of these cross sections for the relevant transitions leading to the triplet and singlet core-excited states as a function of the incident energy. One important point shown by the calculations is that we have the same general qualitative and quantitative behaviour of the ICS and RI(3:1), obtained in the precedents calculations for others molecules, showing sharp resonance peaks immediately above the excitation threshold. However, in the energy regions where there are no shape resonances for the higher incident electronic energies, RI(3:1) has a smooth and uniform decrease.

Lista de Termos e Abreviações

DCS.....	seção de choque diferencial inelásticas
ICS.....	seção de choque integral inelásticas
SVIM.....	método variacional iterativo de Schwinger (Schwinger variational iterative method)
DWA.....	aproximação em ondas distorcidas (distorted wave approximation)
LCAO-MO-SCF.....	(Linear Combination of Atomic Orbitals Molecular Orbitals-Self Consistent Field)
AO.....	orbitais atômicos
MO.....	orbitais moleculares
IVO.....	orbitais virtuais otimizados
DWA – CB.....	método da onda distorcida completada com Born
GOS.....	força de oscilador generalizada
RI (3:1).....	razão tripleto-singlete

Lista de Figuras

1.1	Esquema do processo de colisão	5
1.2	Espalhamento de uma onda plana incidente por um potencial. (a) antes da colisão, (b) depois da colisão.	10
4.1	GOS para transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, presentes resultados com DWA para C_2N_2 . Normalizados para comparação (fator de 2.2); linha tracejada, resultados só com Born, $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$, para o C_2H_2 [13], linha pontilhada, resultados com DWA, $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$, para o C_2H_2 [13].	45
4.2	GOS para transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, presentes resultados com DWA para C_2N_2 . Normalizados para comparação (fator de 2.4); linha tracejada, resultados só com Born, $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$, para o C_2H_2 [13], linha pontilhada, resultados com DWA, $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$, para o C_2H_2 [13].	45
4.3	DCS para a molécula C_2N_2 , para transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final singleto, para as energias: (a) 302 eV; (b) 306 eV; (c) 310 eV; (d) 315 eV.	47
4.4	Mesmo da Fig. 4.3 mas para as energias: (a) 320 eV; (b) 350 eV; (c) 400 eV; (d) 500 eV.	48
4.5	DCS para a molécula C_2N_2 , para transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto, para as energias: (a) 300 eV; (b) 302 eV; (c) 304 eV; (d) 305 eV.	49
4.6	Mesmo da Fig. 4.5, para as energias: (a) 308 eV; (b) 310 eV; (c) 315 eV; (d) 320 eV.	50
4.7	Mesmo da Fig. 4.5, para as energias: (a) 330 eV; (b) 335 eV; (c) 350 eV; (d) 370 eV.	51
4.8	Mesmo da Fig. 4.5, para as energias: (a) 400 eV; (b) 500 eV; (c) 600 eV; (d) 700 eV.	52
4.9	DCS para a molécula C_2N_2 , para transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, estado final singleto, para as energias: (a) 305 eV; (b) 310 eV; (c) 320 eV; (d) 350 eV.	53
4.10	Mesmo da Fig. 4.9, para as energias: (a) 400 eV; (b) 500 eV; (c) 600 eV; (d) 700 eV.	54
4.11	DCS para a molécula C_2N_2 , para transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto, para as energias: (a) 300 eV; (b) 302 eV; (c) 304 eV; (d) 305 eV.	55
4.12	Mesmo da Fig. 4.11, para as energias: (a) 307 eV; (b) 308 eV; (c) 309 eV; (d) 310 eV.	56
4.13	Mesmo da Fig. 4.11, para as energias: (a) 312 eV; (b) 320 eV; (c) 322 eV; (d) 327 eV.	57
4.14	Mesmo da Fig. 4.11, para as energias: (a) 330 eV; (b) 340 eV; (c) 350 eV; (d) 370 eV.	58

4.15	Mesmo da Fig. 4.11, para as energias: (a) 400 eV; (b) 500 eV; (c) 600 eV; (d) 700 eV.	59
4.16	ICS para a molécula C_2N_2 , transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, estado final singlete; linha tracejada, estado final tripleto.	60
4.17	Autofases para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto; energia cinética de saída (a) 0-15 eV; (b) 15-30 eV; (c) 30-50 eV. Linha sólida espessa, simetria $^2\Delta_g$; linha tracejada - simetria $^2\Delta_u$; linha pontilhada - simetria $^2\Pi_g$; traço-ponto - simetria $^2\Pi_u$; traço-ponto-ponto - simetria $^2\Sigma_g$; linha sólida - simetria $^2\Sigma_u$	61
4.18	Autofases para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto; energia cinética de (a) 0-15 eV; (b) 15-30 eV; (c) 30-50 eV. Linha sólida espessa, simetria $^2\Delta_g$; linha tracejada - simetria $^2\Delta_u$; linha pontilhada - simetria $^2\Pi_g$; traço-ponto - simetria $^2\Pi_u$; traço-ponto-ponto - simetria $^2\Sigma_g$; linha sólida - simetria $^2\Sigma_u$. . .	62
4.19	ICS para a molécula C_2N_2 , transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, estado final singlete; linha tracejada, estado final tripleto.	63
4.20	Autofases para a transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, estado final (a) singlete, energia cinética de 25-50 eV; (b) tripleto, 0-20 eV; (c) tripleto, 20-50 eV. Linha sólida espessa, simetria $^2\Delta_g$; linha tracejada - simetria $^2\Delta_u$; linha pontilhada - simetria $^2\Pi_g$; traço-ponto - simetria $^2\Pi_u$; traço-ponto-ponto - simetria $^2\Sigma_g$; linha sólida - simetria $^2\Sigma_u$	64
4.21	ICS para a molécula C_2N_2 . Transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, estado final singlete; linha tracejada, estado final tripleto. Transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$. Linha pontilhada, estado final singlete; traço-ponto, estado final tripleto.	65
4.22	Diagrama esquemático mostrando o processo de excitação a partir do estado fundamental do C_2N_2 até um estado auto-ionizante e posterior decaimento deste para um estado iônico qualquer do $C_2N_2^+$	66
4.23	RI(3:1) para a molécula C_2N_2 , transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$	67
4.24	RI(3:1) para a molécula C_2N_2 , transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$	67
4.25	Comparação das RI(3:1) para a molécula C_2N_2 e C_2H_2 [13], energias de (a) 298-900 eV (b) 298-400 eV. Linha sólida, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha tracejada; transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha pontilhada, transição $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$, C_2H_2 ; traço-ponto, transição $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$, C_2H_2	68
4.26	Comparação das RI(3:1) para a molécula C_2N_2 e CO_2 . Linha sólida, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha tracejada; transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha pontilhada, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, CO_2 [9]; triângulos cheios, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, CO_2 , resultados experimentais de Almeida e col. [44].	69
4.27	Comparação das RI(3:1) para a molécula C_2N_2 , CO_2 , OCS , CO e CS_2 . Linha sólida, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha tracejada; transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha tracejada curta; transição $2\sigma \rightarrow 2\pi$, CO [10]; linha pontilhada, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, CO_2 [9]; traço-ponto, transição $2\sigma_g \rightarrow 3\pi_u$, CS_2 [12]; traço-ponto-ponto, transição $3\sigma \rightarrow 4\pi$, OCS [12]; triângulos cheios, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, CO_2 , resultados experimentais de Almeida e col. [45]; círculos cheios, transição $\sigma \rightarrow \pi$, CO , resultados experimentais Almeida e col. [44]. . .	70

List of Tables

2.1	Funções de base dos átomos de Carbono e Nitrogênio do estado fundamental .	27
4.1	Bases de Espalhamento	43

Introdução

A interação de elétrons com átomos e moléculas é um dos temas de investigação mais antigo em física atômica e molecular. No entanto, é também uma das linhas de pesquisa mais atuantes dessa área no momento. Este interesse se deve, principalmente, ao rápido desenvolvimento de indústrias microeletrônicas com atenções voltadas para interações de elétrons com algumas séries de moléculas importantes para fabricação de “chips” semicondutores. Também há interesse em estudos de interações de elétrons com substâncias moleculares que afetam o meio ambiente.

Durante as duas últimas décadas, excitação de elétrons a partir de camadas internas para moléculas lineares leves, tem sido alvo de diversas investigações experimentais [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Tais estudos envolvem a remoção ou promoção de elétrons de camadas internas $\sigma(1s)$ fortemente ligados aos átomos, por impacto de elétrons ou fótons. Como resultado deste alto grau de localização, as formas e energias associadas com as excitações de elétrons a partir destes orbitais, não variam significativamente, quando migramos dos estados gasosos para o estado sólido [7]. Desta forma, a excitação e ionização de moléculas, a partir de estados eletrônicos de camadas internas, têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento de equipamentos para caracterizar amostras sólidas ou gasosas [8].

O método da onda distorcida (DWA) tem sido utilizado no cálculo de seções de choque de moléculas por impacto de elétrons, elásticas e inelásticas, desde o início da década de oitenta. Em particular, para o caso de colisões inelásticas, tem sido aplicado no estudo de excitações de camada de valência de moléculas lineares e não lineares com bastante sucesso.

Recentemente, o nosso grupo aplicou o DWA para estudar processos de exci-

tação de camadas internas em moléculas de simetria linear, onde as excitações são feitas a partir de elétrons pertencentes ao átomo de carbono destas moléculas [9, 10]. Nestes estudos, a comparação com os resultados experimentais foi bem sucedida, para a razão dos elétrons ejetados dos estados autoionizantes singlete $2^1\Pi$ e tripleto $2^3\Pi$, $R(3-B:1-B)$, do estado iônico $B^2\Pi$, ou seja, resultantes do decaimento dos estados excitados $(1s_c\sigma)^{-1}(2p\pi)^{1,3}\Pi$ das moléculas CO_2 e CO , em função da energia de impacto do elétron incidente. Após estes estudos o DWA foi aplicado para estudar tais processos, utilizando como alvo as moléculas CS_2 e OCS [11, 12]. Nestes últimos trabalhos foi verificado que as razões tripleto-singlete, $RI(3:1)$, calculadas entre as seções de choques integrais inelásticas, ICS, dependem do número de átomos presentes na molécula. No caso específico das moléculas triatômicas, CS_2 , OCS e CO_2 , notamos que as $RI(3:1)$ concordam entre si, tanto qualitativa quanto quantitativamente, nas energias longe do limiar de excitação.

Neste trabalho aplicamos o DWA para calcular as seções de choque diferenciais inelásticas (DCS) e as seções de choque integrais inelásticas (ICS), a partir da excitação de elétrons de camadas internas da molécula C_2N_2 . O motivo por termos escolhido tal molécula, é devido ao fato de que nosso grupo já havia estudado várias moléculas menores contendo pelo menos um átomo de carbono em sua constituição molecular. Sendo assim, pelo fato da molécula C_2N_2 possuir um número de elétrons maior, podemos verificar se os resultados para as DCS, ICS e para as $RI(3:1)$ apresentam alguma semelhança com as mesmas grandezas calculadas para outras moléculas já estudadas.

Mais especificamente, mediante impacto eletrônico, realizamos a excitação de elétrons das camadas internas $2\sigma_g$ e $2\sigma_u$ da molécula C_2N_2 para a primeira camada excitada $2\pi_u \{X^1\Sigma_g^+ + ^{1,3}\Pi_u(\text{carbono}1s2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u \text{ e } 1s2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)\}$, na faixa de energias de 300-900 eV para o elétron incidente, distinguindo se a transição é um estado final singlete ou tripleto. Excitações semelhantes foram feitas para as moléculas OCS , CS_2 , CO_2 , CO e C_2H_2 em trabalhos anteriores, a partir de elétrons presos aos átomos de carbono [9, 10, 11, 12, 13]. Em seguida calculamos a $RI(3:1)$, entre as seções de choque para o estado final tripleto e singlete. Verificamos que para a molécula C_2N_2 a razão entre as seções de choque apresentam picos de ressonâncias bem localizados. Notamos também que para todas as moléculas, aqui citadas, as $RI(3:1)$ apresentam comportamentos semelhantes nas energias mais altas, enquanto que para as energias próximas do limiar de

excitação as RI(3:1) apresentam comportamentos diferenciados. Isto leva a crer que na região próxima do limiar de excitação as RI(3:1) dependem fortemente dos constituintes que compõem a vizinhança.

No primeiro capítulo apresentamos, de maneira geral, o problema do espalhamento de uma partícula no formalismo da mecânica quântica. Para isso, descrevemos os fenômenos envolvidos no espalhamento e as suas equações gerais.

No segundo capítulo apresentamos, de uma forma resumida, as aproximações e o método utilizado no cálculo da função de onda molecular. Inicialmente, faremos uma análise quantitativa dos parâmetros utilizados na descrição do alvo. No nosso caso, o objetivo final não é o tratamento do alvo, mas sim o estudo do processo de colisão elétron-molécula. Assim, começamos pela descrição do alvo até a obtenção das funções de onda para os estados fundamental e excitado, na aproximação de núcleos fixos, sendo que estas carregam todas as informações físicas sobre a molécula.

No terceiro capítulo faremos, inicialmente, a redução do problema da interação elétron-molécula para um problema de interação entre um elétron e um potencial utilizando a aproximação chamada estático-troca para o potencial. A teoria a ser desenvolvida introduz um problema matemático fundamental na teoria de espalhamento, pois, para conhecer o potencial de interação elétron-molécula é necessário conhecer, também, as funções de onda da molécula (que são conhecidas) e as funções de onda do elétron do contínuo, as quais não podem ser determinadas sem conhecimento prévio do potencial ao qual o elétron está sujeito, gerando assim um problema autoconsistente. Nas seções seguintes descreveremos os métodos para contornar este problema, sendo o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) [14, 15, 16, 17, 18] utilizado no cálculo das funções de onda do elétron incidente e o método da onda distorcida (DWA) [19, 20] relacionado à obtenção da seção de choque diferencial.

Finalmente, no quarto capítulo, apresentamos e discutimos os resultados obtidos para as seções de choque diferenciais inelásticas (DCS), as seções de choque integrais inelásticas (ICS) e as razões tripleto-singlete (RI(3:1)) para as excitações de elétrons das camadas internas $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ e $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$ para a molécula C_2N_2 .

Capítulo 1

Teoria Geral Do Espalhamento

Neste capítulo apresentamos, de maneira geral, o problema do espalhamento de uma partícula no formalismo da mecânica quântica, descrevendo os fenômenos envolvidos no espalhamento e as suas equações gerais.

1.1 Descrição Dos Fenômenos Do Espalhamento

Consideremos um esboço do experimento do processo de colisão elétron-molécula ilustrada através do desenho da fig. 1.1. Um feixe de partículas A (elétrons), monoenergético é colimado e direcionado sobre o alvo B que contém centros espalhadores. O feixe incidente deve ser tal que a interação entre as partículas incidentes possa ser desprezada. As partículas incidentes interagem com o alvo e são espalhadas, sendo por fim coletadas por um detector situado num ângulo θ , fora da trajetória do feixe incidente, medido com respeito à direção de incidência do feixe. O alvo B consiste de uma amostra macroscópica contendo um grande número de centros espalhadores. A distância entre os centros espalhadores, são em geral, muito grandes com relação ao comprimento de onda de De Broglie da partícula incidente, de tal modo, que o efeito de interferência entre as ondas espalhadas por cada um dos centros espalhadores possa ser desprezado. Neste caso, cada centro espalhador atua como se fosse único e então teremos o espalhamento de partícula incidente por partícula alvo [21].

Os processos de espalhamento podem ocorrer de várias formas, tais como:

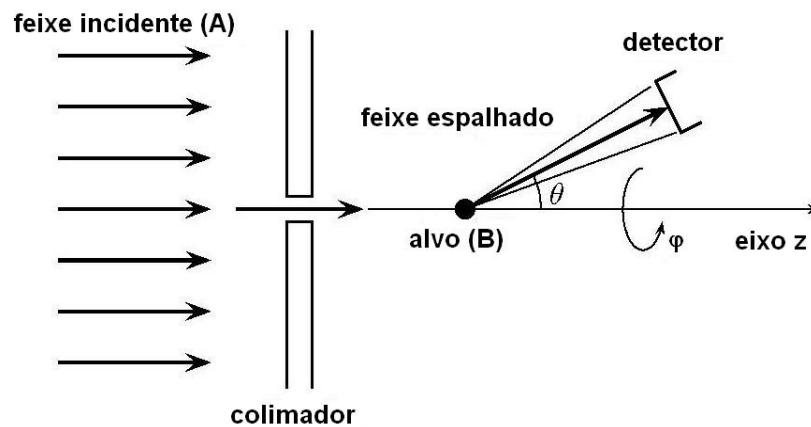
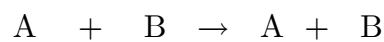


Figura 1.1: Esquema do processo de colisão

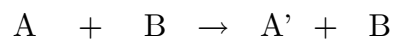
- Espalhamento Elástico

No espalhamento elástico as partículas A e B sofrem a colisão sem qualquer mudança em suas estruturas internas.

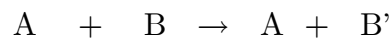


- Espalhamento Inelástico

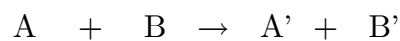
Nesse tipo de espalhamento, as partículas A e B sofrem uma mudança em seus estados quânticos devido à colisão:



ou



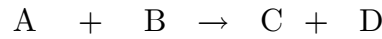
ou ainda



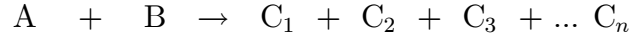
onde A' e B' são os novos estados de A e B, respectivamente.

- Reações

As partículas A e B reagem para formar duas ou mais partículas diferentes das iniciais,



ou então,



Tais casos ocorrem quando há dissociação ou ionização das moléculas.

- Captura

Neste tipo de processo o sistema inicial partícula incidente-alvo fica temporária ou permanentemente reduzido a uma única partícula.



Isso ocorre na recombinação de íons positivos, na formação de íons negativos e em casos de ressonância de forma.

1.2 Seção de Choque

Os resultados dos experimentos de colisão são usualmente expressos em termos de grandezas características denominadas seções de choque [21, 22], definidas como:

“...A seção de choque de um dado processo de espalhamento (em um determinado canal de espalhamento) de uma colisão é definida como sendo a razão entre o número de eventos observados por fluxo de partículas incidentes, por unidade de tempo e por número de espalhador...”.

Para ilustrar a definição, consideramos um experimento onde N_A é o número médio de partículas por unidade de tempo que incidem sobre uma região cuja área é S . O fluxo incidente sobre o alvo é:

$$\phi_A = \frac{N_A}{S}. \quad (1.1)$$

Denotando por n_B o número de centros espalhadores na superfície S , e considerando que o alvo seja muito fino, com uma espessura ℓ perpendicular ao feixe incidente, temos

$$n_B = S \ell N_B = S \hat{N}_B, \quad (1.2)$$

onde N_B é o número de centros espalhadores por unidade de volume no alvo e $\hat{N}_B = N_B \cdot \ell$ é a densidade superficial (média) de partículas do alvo.

Se N_{tot} é o número total de partículas A que interagem por unidade de tempo com o alvo espalhador, e levando em consideração as condições expostas anteriormente, a quantidade N_{tot} é diretamente proporcional ao fluxo incidente ϕ_A e ao número de centros espalhadores, n_B , do alvo, temos que

$$N_{tot} = \phi_A n_B \sigma_{tot}, \quad (1.3)$$

onde a quantidade σ_{tot} é chamada seção de choque total para o espalhamento da partícula A pela partícula B . Podemos reescrever a equação acima como,

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\phi_A n_B}. \quad (1.4)$$

Esta seção de choque é válida para qualquer processo, uma vez que não distinguimos o tipo de interação nem a região do espaço onde as partículas interagem.

A seção de choque fornece informações úteis sobre a interação envolvida em colisões de partículas. Entretanto, detalhes mais significantes da natureza dessa interação pode ser adquirido conhecendo a seção de choque diferencial.

No estudo de seções de choque diferenciais, o interesse está na distribuição das partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento, sendo necessário para isto, definir um sistema de coordenadas e o ângulo sólido. No caso experimental, o espalhamento é formulado com referencial fixo, onde a origem do sistema de coordenadas coincide com o centro de massa do sistema partícula incidente-alvo no instante da colisão. Usualmente define-se o eixo z como a direção do feixe incidente. Este referencial é o chamado sistema de laboratório. Em estudos teóricos o sistema de referência é fixo no alvo, sendo usualmente o eixo z coincidente com o eixo principal de simetria do alvo, e a origem do sistema é o seu centro de massa.

Vamos considerar o caso de uma colisão elástica e trabalhar no sistema de laboratório. Seja dN o número de partículas A espalhadas elasticamente por unidade de tempo dentro de um ângulo sólido $d\Omega$, centrado sobre uma direção (θ, φ) . Para um alvo suficientemente fino, temos:

$$dN = \phi_A n_B \sigma_{el}(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (1.5)$$

onde o fator de proporcionalidade $\sigma_{el}(\theta, \varphi)$ é chamado seção de choque diferencial para espalhamento elástico, dado por:

$$\sigma_{el}(\theta, \varphi) = \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(\theta, \varphi). \quad (1.6)$$

No caso de outro tipo de processo, a seção de choque diferencial é escrita de maneira similar.

1.3 Equações de Espalhamento

Considerando o espalhamento não relativístico de uma partícula (elétron) sem spin, de massa m por um potencial $V(r)$, onde r é a coordenada espacial medida com respeito ao centro de massa da molécula. Sendo $\psi(\vec{r}, t)$ a função de onda do elétron incidente, a equação de Schrödinger, dependente do tempo, do sistema é [22]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.7)$$

e admite soluções de estados estacionários da forma

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \quad (1.8)$$

onde a função de onda $\psi(\vec{r})$ é a solução da equação de Schrödinger independente do tempo, assim:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (1.9)$$

e a energia E da partícula é dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.10)$$

onde

$$\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i = m \vec{v}_i \quad ; \quad \vec{p}_f = \hbar \vec{k}_f = m \vec{v}_f, \quad (1.11)$$

\vec{p}_i e \vec{p}_f são os momentos inicial e final da partícula, \vec{k}_i e \vec{k}_f são os vetores de onda inicial e final, e \vec{v}_i e \vec{v}_f suas velocidades inicial e final, respectivamente. Introduzindo o potencial reduzido

$$U(r) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) V(r), \quad (1.12)$$

podemos reescrever a eq.(1.9) como

$$[\nabla^2 + k^2 - U(r)] \psi(\vec{r}) = 0. \quad (1.13)$$

A seguir assumiremos que o potencial vai a zero mais rápido que $\frac{1}{r}$, para valores grandes de r , ou seja,

$$V(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \text{zero} \quad \text{se} \quad |\vec{r}| > a, \quad (1.14)$$

onde a é o alcace do potencial.

Neste caso, a função de onda de espalhamento, que chamaremos de $\psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r})$, satisfaz a equação de Schrödinger para partícula livre,

$$[\nabla^2 + k^2] \psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) = 0, \quad (1.15)$$

escrevendo

$$\psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \psi_{inc}(\vec{r}) + \psi_{esp}(\vec{r}), \quad (1.16)$$

onde $\psi_{inc}(\vec{r})$ representa a função de onda da partícula incidente e $\psi_{esp}(\vec{r})$ a função de onda da partícula espalhada. Supondo que as partículas incidentes sejam monoenergéticas e estejam na direção de \hat{k}_i , paralelo ao eixo z o feixe incidente pode ser representado pela onda plana

$$\psi_{inc}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}, \quad (1.17)$$

onde A é uma constante de normalização arbitrária. O número de partículas por unidade de volume é $|\psi_{inc}|^2 = A^2$ e como cada partícula tem uma velocidade $v = \frac{\hbar k}{m}$, o fluxo incidente é

$$F = v |A|^2 = \frac{\hbar k}{m} |A|^2. \quad (1.18)$$

Fora da região onde ocorreu a colisão, a função de onda de espalhamento representa um fluxo externo de partículas. Isso tem a forma de uma função de onda esférica divergente (ver Fig. 1.2), a amplitude de espalhamento depende da direção de \vec{r} e da energia E (isto é, de k).

Escrevendo

$$\psi_{esp}(\vec{r}) = A f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (1.19)$$

onde (θ, φ) são os ângulos polares de \vec{r} , com relação ao eixo z (direção de incidência) e $f(\theta, \varphi)$ é conhecida como a amplitude de espalhamento. A função $\psi_{esp}(\vec{r})$ é uma solução assintótica da equação de Schrödinger da partícula livre, tal que na região de grandes r a função de onda $\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ tem que satisfazer a seguinte condição assintótica de contorno

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (1.20)$$

onde A é independente de r , e os ângulos θ e φ são ilustrados na Fig. 1.1, juntamente com a escolha do eixo z na direção do vetor incidente \vec{k}_i .

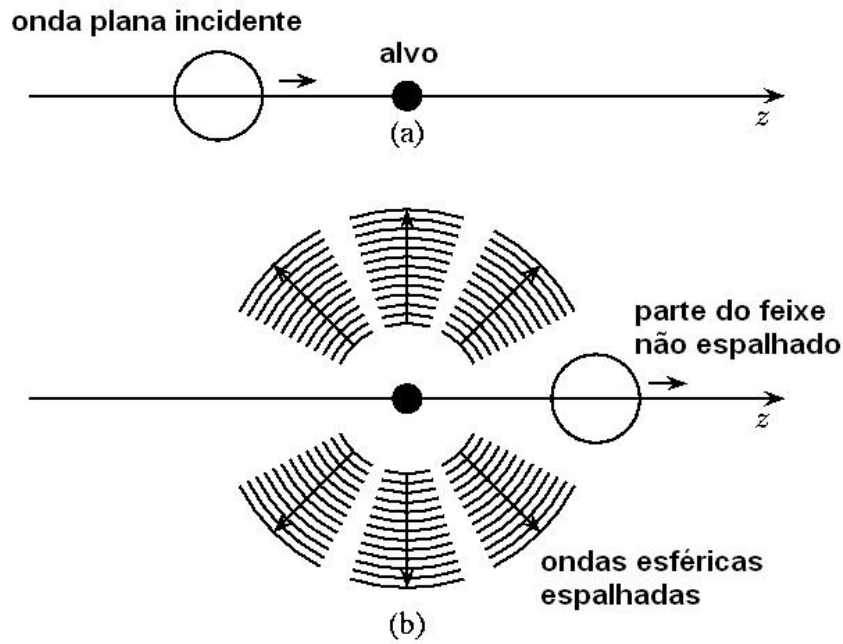


Figura 1.2: Espalhamento de uma onda plana incidente por um potencial. (a) antes da colisão, (b) depois da colisão.

Como as funções de onda de espalhamento dependem dos ângulos θ e φ , vamos relacionar com o conceito de seção de choque diferencial, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, que é definida como o número de partículas emitidas por unidade de tempo por unidade de fluxo incidente dentro de um ângulo $d\Omega$ na direção $\Omega(\theta, \varphi)$. Portanto, igual ao fluxo de saída das partículas espalhadas através da superfície esférica $r^2 d\Omega$ (para $r \rightarrow \infty$), dividida pelo fluxo incidente. O detector é colocado fora da direção do feixe, em uma direção $\Omega(\theta, \varphi)$ e a uma distância r do centro espalhador, tal que somente as partículas espalhadas são registradas e o fluxo correspondente pode ser calculado somente da $\psi_{esp}(\vec{r})$.

Para obter esta grandeza, consideramos a densidade de corrente de probabilidade associada com a equação de Schrödinger, dada por:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{1}{2mi} \left[\psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \right], \quad (1.21)$$

onde $\vec{\nabla}$ é o operador gradiente em coordenadas esféricas, de tal forma que a corrente radial é dada por

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = \frac{1}{2mi} \left[\psi^*(\vec{r}) \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial r} - \psi(\vec{r}) \frac{\partial \psi^*(\vec{r})}{\partial r} \right]. \quad (1.22)$$

Substituindo a expressão (1.19), para ψ , na expressão (1.22), obtemos a corrente radial correspondente para os valores grandes de r

$$\vec{j}_{esp} \cdot \hat{r} = |A|^2 v |f(\theta, \varphi)|^2 \frac{1}{r^2}, \quad (1.23)$$

onde os termos de ordem mais alta em $\frac{1}{r}$ são desprezados. O fluxo de saída por unidade do ângulo sólido é, justamente, $(j_{esp} r^2 d\Omega) / d\Omega$, assim podemos escrever a seção de choque diferencial como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2, \quad (1.24)$$

onde usamos a expressão (1.18) para o fluxo incidente. Isso é válido para o espalhamento elástico, onde $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$. Para o espalhamento inelástico, onde $|\vec{k}_i| \neq |\vec{k}_f|$, a expressão (1.24) pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (1.25)$$

Deste modo, a equação (1.25) indica que o objetivo teórico essencial é estabelecer um modelo para processos de colisão que nos permita calcular $f(\theta, \varphi)$.

A seção de choque total, para o espalhamento elástico, é obtida pela integração sobre todos os ângulos sólidos, isto é:

$$\sigma_{tot} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |f(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta. \quad (1.26)$$

1.4 Cálculo da Amplitude de Espalhamento

Para encontrar uma solução geral para o problema de espalhamento elétron-molécula mostramos nesta seção, o método utilizado para resolver a equação de Schrödinger, escrita de uma forma mais conveniente, ou seja:

$$[\nabla^2 + k^2] \psi(k, \vec{r}) = U(r) \psi(k, \vec{r}), \quad (1.27)$$

onde $U(r)$ é o potencial reduzido. Esta equação, que descreve o movimento do elétron em um campo de potencial, pode ser reescrita na sua forma integral, conhecida como equação de Lippmann-Schwinger [21, 22, 23]

$$\psi(k, \vec{r}) = \phi(k, \vec{r}) + \int G_o(k, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(k, \vec{r}') d\vec{r}', \quad (1.28)$$

onde $\phi(k, \vec{r})$ é uma solução homogênea da equação

$$[\nabla^2 + k^2] \phi(k, \vec{r}) = 0, \quad (1.29)$$

e $G_o(k, \vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green, tal que

$$[\nabla^2 + k^2] G_o(k, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (1.30)$$

Para determinarmos a função de Green, $G_o(k, \vec{r}, \vec{r}')$, primeiro usaremos a representação integral da função delta

$$\delta(r) = (2\pi)^{-1} \lim_{K \rightarrow \infty} \int e^{i k r} dk = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i k r} dk, \quad (1.31)$$

tal que

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i \vec{k}'(\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{k}', \quad (1.32)$$

e assim

$$G_o(k, \vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i \vec{k}'\vec{r}} g_o(k, \vec{k}', \vec{r}') d\vec{k}'. \quad (1.33)$$

Substituindo as eqs.(1.32) e (1.33) na eq. (1.30), obtemos:

$$g_o(k, \vec{k}', \vec{r}') = \frac{e^{i \vec{k}'\vec{r}'}}{k^2 - k'^2}. \quad (1.34)$$

Logo

$$G_o(k, \vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\vec{k}'(\vec{r}-\vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (1.35)$$

A integral (1.35) tem pólos em $k' = \pm k$, tal que uma prescrição bem definida é preciso para evitar estas singularidades. Isso pode ser feito usando a condição (1.20). Comparando com (1.28), notamos que a função de onda da partícula livre $\phi(k, \vec{r})$ é, justamente, a função de onda incidente $A e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$. A seguir escolheremos, convenientemente, a constante de normalização igual a $(2\pi)^{-\frac{3}{2}}$, assim a onda incidente fica:

$$\phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}. \quad (1.36)$$

Desta forma, podemos mostrar que a função de Green, $G_o(k, \vec{r}, \vec{r}')$, será determinada de modo que conduza a uma onda esférica de saída (divergente) para grandes r . Esta função de Green particular será chamada de $G_o^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$. A solução para a equação (1.28), com as condições (1.20) é

$$G_o^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}, \quad (1.37)$$

que mostra o comportamento da onda esférica de saída (da forma e^{ikr}/r) para grandes r .

Podemos reescrever a equação (1.28), como:

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \frac{e^{ikr}}{r} \left\{ \frac{1}{4\pi} \int e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' \right\}, \quad (1.38)$$

onde $k\hat{r}$ é o vetor de onda na direção do detector, ou seja, \vec{k}_f .

Comparando as equações (1.20) e (1.38) podemos escrever a representação integral da amplitude de espalhamento como

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{4\pi} \int e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle, \quad (1.39)$$

onde introduzimos a onda plana $\phi_{\vec{k}_f}$ correspondendo ao vetor de onda final \vec{k}_f .

Para finalizar, definiremos o elemento T_{fi} da matriz de transição T , como:

$$T_{fi} = \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle. \quad (1.40)$$

Assim podemos escrever a amplitude de espalhamento como:

$$f(\theta, \varphi) = -4\pi^2 T_{fi}, \quad (1.41)$$

de maneira que, em termos da matriz T , a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} (2\pi)^4 |T_{fi}|^2. \quad (1.42)$$

1.5 Aproximação de Born

Métodos de aproximação são claramente necessários quando estamos envolvidos com processos complicados, tal como ocorre nas colisões atômicas, onde soluções exatas não são disponíveis. A equação (1.38) não pode ser resolvida diretamente, pois nela aparece uma função indeterminada. Porém, em certos casos, o processo de colisão perturba muito pouco a função de onda de entrada da partícula incidente (especialmente quando tratamos de energias relativamente altas, ou quando o potencial de interação é fraco o suficiente), o que permite propor uma aproximação onde a função de onda espalhada seja igual a função de onda de entrada (incidente), isto é [22]:

$$\psi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}, \quad (1.43)$$

onde $\phi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ é a onda plana incidente, que chamamos de *Primeira Aproximação de Born* (de ordem zero).

As ordens superiores da aproximação de Born formam um conjunto de equações da seguinte forma:

$$\psi_{\vec{k}_i}^1(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G_o^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^o(k, \vec{r}') d\vec{r}', \quad (1.44)$$

$$\vdots \quad (1.45)$$

$$\psi_{\vec{k}_i}^n(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G_o^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{n-1}(k, \vec{r}') d\vec{r}',$$

constituindo a série de Born.

Substituindo a primeira aproximação de Born na equação (1.39), obteremos a amplitude de espalhamento correspondente a tal aproximação, definindo $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$, temos

$$f_B^1 = -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r} = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \phi_{\vec{k}_i} \right\rangle, \quad (1.46)$$

onde f_B^1 é chamada de amplitude de espalhamento da primeira aproximação de Born.

1.6 Método das Ondas Parciais

A amplitude de espalhamento e a seção de choque são determinadas pelo comportamento assintótico de uma função de onda estacionária espalhada. Usando esta propriedade obtemos explicitamente a amplitude de espalhamento e a seção de choque, onde o potencial $V(r)$ é central (depende apenas de r), neste caso, a solução da equação de Schrödinger (1.9) pode ser separada em duas partes, angular e radial [21, 22].

Considerando o espalhamento de uma partícula (elétron) sem spin de massa m , por um potencial $V(r)$, o Hamiltoniano é escrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r), \quad (1.47)$$

onde \vec{L} é o operador momento angular orbital, e

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right], \quad (1.48)$$

tal que

$$[H, L^2] = [H, L_z] = 0. \quad (1.49)$$

Como H , L^2 e L_z comutam, podemos expandir a função de onda espalhada $\psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r})$ em onda parciais, com números quânticos ℓ e m , da seguinte forma:

$$\psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} c_{\ell m}(k) R_{\ell m}(k, r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (1.50)$$

onde colocamos explicitamente a dependência do número de onda $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$ na função radial $R_{\ell m}$ e no coeficiente de expansão $c_{\ell m}$. O método das ondas parciais tem a vantagem de se poder truncar os elementos da expansão (1.50) para facilitar o problema computacional, a fim de obter a expressão da amplitude de espalhamento.

Usando a expansão (1.50), com a expressão (1.47), a equação de Schrödinger independente do tempo ($H\psi = E\psi$) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] \psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) + V(r) \psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}), \quad (1.51)$$

como

$$L^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (1.52)$$

obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_\ell(k, \vec{r}) + V(r) R_\ell(k, \vec{r}) = E R_\ell(k, \vec{r}), \quad (1.53)$$

onde escrevemos $R_\ell(k, \vec{r})$ ao invés de $R_{\ell m}(k, \vec{r})$, desde que este não dependa do número quântico magnético m .

É conveniente usar uma nova função do tipo:

$$u_\ell(k, \vec{r}) = r R_\ell(k, \vec{r}), \quad (1.54)$$

e introduzir o potencial reduzido $U = 2mV/\hbar^2$. A nova equação radial, que obtemos da equação (1.53), torna-se:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right] u_\ell(k, \vec{r}) = 0. \quad (1.55)$$

Para resolver a equação (1.55) para a função de onda radial u_ℓ é necessário especificar as condições de contorno que precisam ser satisfeitas por estas funções. Antes de fazer isso, vamos examinar as soluções da equação (1.55) para $U(r) = 0$, isto é

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] y_\ell(k, \vec{r}) = 0, \quad (1.56)$$

esta equação é simplesmente a equação radial para a partícula livre.

Fazendo uma mudança de variáveis para $\rho = Kr$ e definindo a função

$$f_\ell(\rho) = \frac{y_\ell}{\rho}, \quad (1.57)$$

obtemos

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) \right] f_\ell(\rho) = 0. \quad (1.58)$$

Esta equação é conhecida como “equação diferencial esférica de Bessel”. As soluções particulares desta equação, geralmente usadas na teoria de espalhamento, são as funções esféricas de Bessel j_ℓ e as funções esféricas de Neumann n_ℓ . A solução geral da equação (1.58) é uma combinação de duas soluções particulares linearmente independentes. Já que os pares das funções (j_ℓ, n_ℓ) são soluções linearmente independentes da equação (1.58), podemos escrever a solução geral da equação (1.56) como:

$$y_\ell = kr [B_\ell(k) j_\ell(kr) + C_\ell(k) n_\ell(kr)], \quad (1.59)$$

onde B_ℓ e C_ℓ são constante que dependem de k .

Retornando para a equação radial (1.55) e examinando as condições de contorno que foram impostas à função radial $u_\ell(k, \vec{r})$, e levando em conta as considerações da discussão anterior, esperamos que fora do alcance “ a ” do potencial, ($r \gg a$), a equação (1.59) seja válida para expressar $u_\ell(k, \vec{r})$. Assim podemos escrever a seguinte condição de contorno

$$u_\ell(k, \vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} kr [B_\ell(k) j_\ell(kr) + C_\ell(k) n_\ell(kr)], \quad r \gg a. \quad (1.60)$$

Usando o fato que

$$j_\ell(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad (a) \quad (1.61)$$

$$n_\ell(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad (b)$$

para a condição de contorno (1.60) obtemos o seguinte comportamento assintótico:

$$u_\ell(k, \vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_\ell(k) \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell(k)\right), \quad (1.62)$$

onde $\delta_\ell(k)$ é chamada de diferença de fase,

$$A_\ell(k) = [(B_\ell(k))^2 + (C_\ell(k))^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.63)$$

e

$$\tan \delta_\ell(k) = -\frac{C_\ell(k)}{B_\ell(k)}. \quad (1.64)$$

Usando as equações (1.54), (1.60) e (1.64) podemos escrever que:

$$R_\ell(k, \vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \hat{A}_\ell(k) [j_\ell(kr) - \tan \delta_\ell(k) n_\ell(kr)]. \quad (1.65)$$

Considerando agora o caso onde $U(r) = 0$. Temos que, o comportamento assintótico da função radial é dada por:

$$\bar{R}_\ell(k, \vec{r}) \approx \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right). \quad (1.66)$$

Comparando as soluções (1.62) e (1.66), notamos que o efeito do potencial provoca uma mudança de fase na solução assintótica (1.55), como mostra a expressão

(1.62). Deste modo, o problema para obtenção da amplitude de espalhamento está ligado à diferença de fase, $\delta_\ell(k)$.

Retornando a discussão da determinação da amplitude de espalhamento e usando o fato que as autofunções $j_\ell(kr) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ formam um conjunto completo, podemos expandir a onda plana $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ em uma série dessas funções, e em virtude do eixo z estar na mesma direção de \vec{k}_i , obtemos

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = e^{ikz} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos\theta), \quad (1.67)$$

que é a expansão em ondas parciais da onda plana, onde os $P_\ell(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre.

Assim, em termos da diferença de fase, podemos escrever a amplitude de espalhamento, como:

$$f_{k_f}(\theta) = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \{e^{2i\delta_\ell(k)} - 1\} P_\ell \cos\theta, \quad (1.68)$$

e a seção de choque total é dada por

$$\sigma_{tot}(k) = 2\pi \int_0^\pi |f_{k_f}(\theta)|^2 \sin\theta d\theta. \quad (1.69)$$

Fazendo a integração em θ , obtemos

$$\sigma_{tot}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin^2(\delta_\ell(k)) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell(k), \quad (1.70)$$

onde $\sigma_\ell(k)$ são as seções de choque parciais. Enfatizando, na equação acima, que a máxima contribuição da $\sigma_\ell(k)$, para a seção de choque total, ocorre quando $\delta_\ell(k) = (n + \frac{\pi}{2})$ onde $n = 0, 1, 2, \dots$. Dessa forma, podemos prever a existência de ressonâncias analisando o comportamento das diferenças de fase, que veremos na próxima seção.

1.7 Diferença de Fase

A relação entre a diferença de fase e o potencial de interação pode ser analisado considerando primeiro o espalhamento por um potencial reduzido $U(r)$, e por um outro potencial reduzido diferente $\tilde{U}(r)$ [21]. As equações radiais são

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right] u_\ell(r) = 0, \quad (1.71)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \tilde{U}(r) \right] \tilde{u}_\ell(r) = 0. \quad (1.72)$$

Normalizando a função de modo que na região externa, $r > a$ (a é o alcance do potencial), conforme definido na equação (1.54), temos

$$R_\ell(r) = \frac{1}{r} u_\ell(r) = j_\ell(kr) - \tan \delta_\ell(k) n_\ell(kr), \quad (1.73)$$

$$R_\ell(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \left[\sin \left(kr - \frac{\ell\pi}{2} \right) + \tan \delta_\ell(k) \cos \left(kr - \frac{\ell\pi}{2} \right) \right], \quad (1.74)$$

com relações similares para \tilde{R}_ℓ e \tilde{u}_ℓ , em que $\tan \delta_\ell(k)$ é substituído por $\tan \tilde{\delta}_\ell(k)$.

O wronskiano das soluções u_ℓ e \tilde{u}_ℓ é definido como

$$W(u_\ell, \tilde{u}_\ell) = u_\ell \tilde{u}_\ell' - u_\ell' \tilde{u}_\ell, \quad (1.75)$$

onde o apóstrofe é a derivada com relação a r . Multiplicando (1.71) por \tilde{u}_ℓ , (1.72) por u_ℓ , subtraindo termo a termo, e usando a equação (1.75), obtemos

$$\frac{d}{dr} W(u_\ell, \tilde{u}_\ell) = - (U - \tilde{U}) u_\ell \tilde{u}_\ell. \quad (1.76)$$

Integrando sobre a variável r , obtemos:

$$\begin{aligned} \tan \delta_\ell(k) - \tan \tilde{\delta}_\ell(k) &= -k \int_0^\infty \tilde{u}_\ell(r) [U(r) - \tilde{U}(r)] u_\ell(r) dr, \\ &= -k \int_0^\infty \tilde{R}_\ell(r) [U(r) - \tilde{U}(r)] R_\ell(r) r^2 dr, \end{aligned} \quad (1.77)$$

onde usamos o fato que $\tilde{u}_\ell(k, 0) = u_\ell(k, 0) = 0$, junto com a equação (1.74).

Na equação (1.77) se a diferença $(U - \tilde{U})$ for pequena, tal que $u_\ell \tilde{u}_\ell \cong (u)^2$, a diferença $(\delta_\ell - \tilde{\delta}_\ell)$ tem o sinal oposto ao de $(U - \tilde{U})$. Além disso, pela construção de uma série de “potenciais de comparação” entre U e \tilde{U} , este resultado é verdadeiro para todos os $(U - \tilde{U})$ da série.

Adotando uma definição absoluta da diferença de fase fazendo $\delta_\ell = 0$ se $U = 0$, vemos da equação (1.77) que se o potencial é sempre repulsivo (positivo para todo r), então $\delta_\ell < 0$. Por outro lado, um potencial que é sempre atrativo (negativo para

todo r) dá uma diferença de fase com $\delta_\ell > 0$. Escolhendo $\tilde{U} = 0$ deduzimos de (1.77) a representação integral

$$\tan \delta_\ell = -k \int_0^\infty j_\ell(kr) U(r) R_\ell(r) r^2 dr, \quad (1.78)$$

que é válida contanto que a função radial, R_ℓ , seja normalizada de acordo com a equação (1.74).

Para calcular a diferença de fase, é resolvida a equação radial (1.53) ou a eq. (1.55) (geralmente por métodos numéricos) submetidas as condições de contorno discutidas anteriormente. Quando o potencial tem um alcance finito, isto é, é zero para $r > a$, podemos dividir o domínio da variável r em duas regiões, a interna ($r < a$) e a externa ($r > a$). E ainda, precisamos que ambas, R_ℓ e dR_ℓ/dr , sejam contínuas em $r = a$. Assim a solução da função de onda radial para a região externa pode ser dada pela expressão (1.65), e se denotamos por

$$\gamma_\ell = \left[R_\ell^{-1} \left(\frac{dR_\ell}{dr} \right) \right]_{r=a}, \quad (1.79)$$

valor da derivada logarítmica da solução interna para $r = a$, temos

$$\gamma_\ell(k) = \frac{k [j'_\ell(ka) - \tan \delta_\ell(k) n'_\ell(ka)]}{j_\ell(ka) - \tan \delta_\ell(k) n_\ell(ka)}, \quad (1.80)$$

onde

$$j'_\ell(ka) = \left[\frac{dj_\ell(x)}{dx} \right]_{x=ka} \quad ; \quad n'_\ell(ka) = \left[\frac{dn_\ell(x)}{dx} \right]_{x=ka}. \quad (1.81)$$

Então

$$\tan \delta_\ell(k) = \frac{k j'_\ell(ka) - \gamma_\ell(k) j_\ell(ka)}{k n'_\ell(ka) - \gamma_\ell(k) n_\ell(ka)}, \quad (1.82)$$

onde o comportamento da diferença de fase para baixas energias é facilmente obtido usando as propriedades das funções $j_\ell(x)$ e $n_\ell(x)$ para pequenos valores de x .

Capítulo 2

Descrição do Alvo

Inicialmente, para fazermos uma descrição quantitativa dos parâmetros do processo de colisão, precisamos descrever o alvo. Neste capítulo apresentamos, de forma resumida, as aproximações e o método utilizado no cálculo da função de onda molecular. No nosso caso, onde tratamos de um processo de colisão elétron-molécula, começaremos pela descrição do alvo até a obtenção das funções de onda eletrônica da molécula, tanto no estado fundamental quanto no estado excitado. Para isso utilizamos a aproximação de núcleos fixos, onde as funções obtidas carregam todas as informações físicas sobre a molécula.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Vamos considerar uma molécula composta de K núcleos $(a, b, c, \dots k)$, de massas m_k , situadas nas posições $\vec{R}_a, \vec{R}_b, \dots, \vec{R}_k$ e N elétrons situados nas posições $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, com relação a um sistema O . Desprezando a interação spin órbita e, também, as interações relativísticas, o hamiltoniano molecular total é, em unidades atômicas ($e = m_e = 1, h = 2\pi$) [22]:

$$H = T_N + T_e + V, \quad (2.1)$$

onde:

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{m_k} \nabla_{R_k}^2, \quad (2.2)$$

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 \quad (2.3)$$

e

$$V = \sum_{k=1}^K \sum_{\ell=1}^K \frac{Z_k Z_\ell}{|\vec{R}_k - \vec{R}_\ell|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.4)$$

- k e ℓ referem-se ao núcleo, i e j referem-se aos elétrons; é
- m_k é a massa de cada núcleo;
- T_N é a energia cinética dos núcleos;
- T_e é a energia cinética dos elétrons;
- O primeiro termo da eq. (2.4) é o potencial de repulsão entre os núcleos;
- O segundo termo da eq. (2.4) é o potencial de atração entre o núcleo k e o elétron i ;
- O último termo da eq. (2.4) é o potencial de repulsão entre os elétrons i e j .

A equação de Schrödinger, independente do tempo, para este sistema é dada por:

$$[T_N + T_e + V] \Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i), \quad (2.5)$$

onde $\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i)$ representa a função de onda total da molécula, E a sua energia e \vec{R}_k e \vec{r}_i são as coordenadas nuclear e eletrônica. O ponto principal é que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron ($m_k \gg m_e$), por isso, podemos considerar o núcleo como um ponto fixo e, portanto, podemos omitir os termos de energia cinética nuclear do hamiltoniano molecular da equação (2.1) para obter a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico.

Assim $T_N = 0$ e $|\vec{R}_k - \vec{R}_\ell| = \text{constante}$, logo a eq. (2.5) torna-se

$$[T_e + V] \Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i) = E_q(R_{\ell,k}) \Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i), \quad (2.6)$$

que é a equação da onda puramente eletrônica. A auto energia eletrônica $E_q(R_{\ell,k})$ e a autofunção $\Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i)$ para cada estado eletrônico q dependem das separações inter-nucleares $|\vec{R}_k - \vec{R}_\ell| = R_{\ell,k}$ que são mantidas fixas durante os cálculos. A validade desta

aproximação dependerá do tipo de interação que desejarmos estudar. Fenomenologicamente, sempre que o tempo de interação da partícula incidente com a molécula for muito menor que o tempo de rotação ou vibração desta, a aproximação acima é razoável, ou ainda, sempre que a energia de transição vibracional for desprezível em comparação com a energia de incidência da partícula incidente [24].

As funções de onda $\Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i)$ formam um conjunto completo para cada valor de $R_{\ell,k}$ e são tomadas como sendo ortonormais entre si, tal que para dois estados eletrônicos distintos q e p , temos a seguinte relação

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \Phi_q^*(\vec{R}_k, \vec{r}_i) \Phi_p(\vec{R}_k, \vec{r}_i) = \delta_{q,p}. \quad (2.7)$$

Levando em conta as considerações anteriores, a função de onda exata para a molécula, $\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i)$, pode ser expandida como:

$$\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i) = \sum_q F_q(\vec{R}_k) \Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i). \quad (2.8)$$

Os coeficientes da expansão $F_q(\vec{R}_k)$ são as funções de onda representando o movimento nuclear quando os elétrons estão no estado q . As equações para $F_q(\vec{R}_k)$ são obtidas inserindo $\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i)$ na equação de Schrödinger (2.5) e projetando a equação com as funções $\Phi_s(1, 2, \dots)$, tal que

$$\sum_q \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \Phi_s^* [T_N + T_e + V - E] F_q(\vec{R}_k) \Phi_q = 0. \quad (2.9)$$

Usando a equação (2.6) satisfeita pelas funções Φ_q e a propriedade de ortonormalidade (2.7), as equações acopladas para $F_q(\vec{R}_k)$ reduzem-se à forma:

$$\sum_q \left[\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \Phi_s^* T_N \Phi_q F_q(\vec{R}_k) \right] + [E_s(\vec{R}_k) - E] F_s(\vec{R}_k) = 0, \quad s = 1, 2, \dots, \quad (2.10)$$

tal que, ambas Φ_q e F_q dependem de \vec{R}_k . Operando T_N no produto $\Phi_q F_q$, resulta

$$T_N(\Phi_q F_q) = \frac{\hbar^2}{2m_k} \left[F_q(\nabla_{R_k}^2 \Phi_q) + 2(\vec{\nabla}_{R_k} F_q \cdot \vec{\nabla}_{R_k} \Phi_q) + \Phi_q(\nabla_{R_k}^2 F_q) \right]. \quad (2.11)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em desprezar $|\vec{\nabla}_{R_k} \Phi_q|$ com respeito a $|\vec{\nabla}_{R_k} F_q|$ para valores de R_k perto do valor de equilíbrio R_o . Neste caso as

equações não acopladas (2.10) e $F_s(\vec{R}_k)$ satisfazem a seguinte equação diferencial para o núcleo [22]:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{m_k} \nabla_{R_k}^2 + E_s(\vec{R}_k) - E \right] F_s(\vec{R}_k) = 0. \quad (2.12)$$

2.2 O Método LCAO-MO-SCF

O método Hartree-Fock ou campo auto-consistente é um caso particular do método variacional, em que a função de onda tentativa para o átomo de N elétrons é um determinante de Slater na qual efeitos individuais spin-órbita são otimizados. Notamos que a função de onda $\Phi_q(1, 2, \dots, N)$, para um átomo de N elétrons, da solução da equação de Schrödinger (2.6), pode ser representada somente por uma soma infinita de determinantes de Slater, tal que o método Hartree-Fock pode ser considerado como o primeiro passo na determinação das funções de ondas atômicas e das energias. Lembrando que este método pode ser usado, também, para moléculas [22].

A seguir limitamos nossa discussão para o estado fundamental de um átomo ou íon de N elétrons. Começamos com o hamiltoniano não relativístico que escrevemos como (em unidades atômicas),

$$H = H_1 + H_2, \quad (2.13)$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad ; \quad \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i}, \quad (2.14)$$

e

$$H_2 = \sum_{i < j=1}^N \frac{Z}{r_{ij}} \quad ; \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|. \quad (2.15)$$

O primeiro termo da equação (2.13), H_1 , é a soma dos N hamiltonianos \hat{h}_i , idênticos, na aproximação de corpo único. Cada hamiltoniano individual \hat{h}_i contém um operador energia cinética de um elétron e um potencial de interação entre os núcleos. O segundo termo, H_2 , é a soma de $N(N-1)/2$ termos idênticos, $\frac{1}{r_{ij}}$, e representa a interação entre cada par de elétrons.

Assim, quando tratamos de moléculas no estado fundamental, com camada fechada, uma maneira de contornarmos este problema é utilizar o método LCAO-MO-SCF (Linear Combination of Atomic Orbitals Molecular Orbitals-Self Consistent Field).

O método consiste em supor que cada elétron sofre a ação média dos $N - 1$ elétrons restantes, de modo que o mesmo possa ser tratado como uma partícula independente, descrita por uma função individual, chamada orbital molecular (MO) [25]. A seqüência do método consiste em construir cada MO como uma combinação linear de orbitais atômicos (AO) [25], da seguinte forma:

$$\Phi_i = \sum_p a_{ip} \chi_p, \quad (2.16)$$

onde i é o número de MO, p é número de AO e os a 's são os coeficientes indeterminados que permitem a normalização dos MO.

Sendo assim, admitindo tal aproximação e em concordância com o princípio de exclusão de Pauli, a função de onda eletrônica total é dada pelo determinante de Slater, da seguinte maneira:

$$\Phi_q(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_\alpha(1) & \Phi_\beta(1) & \dots & \Phi_\nu(1) \\ \Phi_\alpha(2) & \Phi_\beta(2) & \dots & \Phi_\nu(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_\alpha(N) & \Phi_\beta(N) & \dots & \Phi_\nu(N) \end{vmatrix}, \quad (2.17)$$

onde os símbolos $\alpha, \beta, \dots, \nu$ representam um conjunto dos quatro números quânticos (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

Reescrevendo a equação (2.17) de uma forma mais compacta, obtemos:

$$\Phi_q = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p P \Phi_H, \quad (2.18)$$

onde:

$$\Phi_H = \Phi_\alpha(1) \Phi_\beta(2) \dots \Phi_\nu(N), \quad (2.19)$$

é o produto direto dos MO e o operador P permuta em pares os MO, e $(-1)^p$ é a paridade da p -ésima permutação.

2.3 O Alvo

Utilizamos como alvo a molécula poliatômica C_2N_2 que é linear e simétrica ($N \equiv C - C \equiv N$), pertencente ao grupo de simetria $D_{\infty h}$ [25]. Para este grupo de simetria estão definidas as seguintes operações de simetria: reflexão nos planos XY, XZ

e YZ . O C_2N_2 é um gás extremamente inflamável e tóxico por inalação, por este motivo, talvez, não tenhamos encontrado dados experimentais na literatura, seu ponto de fusão é $-28^\circ C$ e ponto de ebulição $-21,2^\circ C$, tem cheiro de amêndoas amargas, mas dificilmente detectável pelo cheiro em baixas concentrações [26]. A distância experimental de equilíbrio da ligação $N - C$ é de 2,173914 ua, e da ligação $C - C$ é de 2,62571 ua [27], e no estado eletrônico fundamental os 26 elétrons estão distribuídos em 11 orbitais cuja configuração é $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 5\sigma_g^2 4\sigma_u^2 1\pi_g^4 1\pi_u^4$.

No cálculo da função de onda do estado fundamental, utilizamos na equação (2.16) funções de onda do tipo gaussiano-cartesianas.

$$\chi_{lmn} = N_{lmn} (x - x_a)^\ell (y - y_a)^m (z - z_a)^n e^{|\vec{r} - \vec{r}_a|^2}, \quad (2.20)$$

onde:

- N_{lmn} é o coeficiente de normalização;
- ℓ, m, n especificam o tipo da função {tipo s ($\ell = m = n = 0$), tipo p (um dos índices igual a 1,...)}.

Os coeficientes α são dados por um conjunto de bases do tipo $11s6p$ contraídas para $5s4p$ [28] (ver tabela 2.1). Para melhor descrever o alvo, aumentamos esta base com duas funções do tipo s ($\alpha = 0,0453, \alpha = 0,157$), duas do tipo p ($\alpha = 0,03237, \alpha = 0,00734$), e uma do tipo d ($\alpha = 0,823$), sendo estas funções centradas no átomo de carbono. Para as funções centradas no átomo de nitrogênio, adicionamos duas funções do tipo s ($\alpha = 0,0653, \alpha = 0,0213$), duas do tipo p ($\alpha = 0,0449, \alpha = 0,0123$) e uma do tipo d ($\alpha = 0,353$).

O conjunto de bases descrito anteriormente forneceu uma energia SCF de $-184,62348$ ua. Comparando o este resultado com os dados experimentais Dealmeida e Hinchliffe [29], $-184,9742295$ ua, vemos que há uma boa concordância.

Para o cálculo da função de onda dos estados excitados $^1\Pi_u$ e $^3\Pi_u$ utilizamos o método dos orbitais virtuais otimizados (IVO) [30]. Este método consiste no cálculo dos estados virtuais da molécula ionizada a partir de um orbital ocupado ϕ_n , isto é, o orbital

Átomo	s		p	
	Expoentes	Coeficientes	Expoentes	Coeficientes
C	9471,0	0,000776		
	1398,0	0,006218		
	307,00	0,033575	25,370	0,016295
	84,540	0,134278	5,7760	0,102098
	26,910	0,393668	1,7870	0,340228
	9,4090	0,544169	0,6577	0,668269
	9,4090	0,248075		
	3,5000	0,782844		
	1,0680	1,000000	0,2480	1,000000
	0,4002	1,000000	0,0910	1,000000
	0,1351	1,000000		
	1350,0	0,000760		
N	1999,0	0,006076		
	44000	0,032847	1350,0	0,000760
	120,90	0,132396	1999,0	0,006076
	38,470	0,393261	44000	0,032847
	13,460	0,546339	120,90	0,132396
	13,460	0,252036	38,470	0,393261
	4,9930	0,779385		
	1,5690	1,000000	0,3727	1,000000
	0,5800	1,000000	0,1346	1,000000
	0,1923	1,000000		

Table 2.1: Funções de base dos átomos de Carbono e Nitrôgeno do estado fundamental

excitado é auto função do potencial V_{N-1} . Depois fazemos a combinação do orbital virtual ϕ_ν com os orbitais do estado fundamental, excluídos de um ϕ_n . A energia de excitação é:

$$H_{n \rightarrow \nu} = \varepsilon_\nu - \varepsilon_n, \quad (2.21)$$

onde ε_ν e ε_n são as energias de ionização de um elétron do orbital ϕ_ν e ϕ_n , respectivamente. As energias encontradas para a transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$ foram 299,4482 eV para o estado final singlete e 299,11961 eV para o estado final tripleto. Para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ foram 299,4902 eV para o estado final singlete e 297,63064 eV para o estado final tripleto, os quais podem ser comparados com o valor de 286,3 eV para o estado final singlete [31].

Capítulo 3

Métodos Utilizados

Neste capítulo, inicialmente, faremos a redução do problema da interação elétron-molécula para um problema de interação entre um elétron e um potencial, para isso, derivamos as integrais a serem resolvidas, para o conhecimento do potencial de interação elétron-molécula, na aproximação estático-troca. Nas seções seguintes descrevemos o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) [14], utilizado para resolver a equação de espalhamento, e da solução desta equação encontramos os elementos da matriz de transição. Utilizamos o método da onda distorcida (DWA) [19], considerando nos cálculos apenas o estado inicial e o estado final excitado desejado, que está relacionado a obtenção da seção de choque diferencial.

3.1 Potencial Estático Troca

Escrevendo o hamiltoniano total de um sistema composto de uma molécula de N elétrons mais um elétron incidente, como

$$H_{N+1} = H_N - \frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + H_{int}, \quad (3.1)$$

onde:

- H_N é o hamiltoniano da molécula isolada;
- $\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2$ é a energia cinética dos elétrons da molécula mais a do elétron incidente /espalhado;

- H_{int} é o hamiltoniano da interação da molécula com o elétron incidente.

A equação de Schrödinger para o sistema é, dado por:

$$\left(H_N - \frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + H_{int} \right) |\Psi_p\rangle = E_T |\Psi_p\rangle. \quad (3.2)$$

A função de onda total do sistema Ψ_p pode ser expandida como um produto antissimetrizado da função de onda eletrônica da molécula com as funções do contínuo, como veremos mais adiante.

A parte do hamiltoniano da interação da molécula com o elétron incidente pode ser escrita da seguinte forma:

$$H_{int} = - \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|}, \quad (3.3)$$

onde:

- o primeiro termo representa a interação de cada núcleo com o elétron incidente;
- o segundo termo representa a interação de cada elétron da molécula com o elétron incidente;
- \vec{R}_k é a coordenada dos núcleos;
- \vec{r}_{N+1} é a coordenada do elétron incidente;
- \vec{r}_i é a coordenada dos elétrons do alvo.

Fazendo uma análise do problema de espalhamento elástico para determinar o potencial estático aproximado. Desprezando, no momento, os possíveis efeitos do princípio de Pauli entre o elétron incidente e os elétrons do alvo, ignorando, assim, os presentes efeitos de troca. Sendo Φ_q a função de onda eletrônica da molécula, o potencial estático é dado por:

$$V(\vec{r}_{N+1}) = \left\langle \Phi_q \left(\vec{R}_k; \vec{r}_i \right) \left| H_{int} \right| \Phi_q \left(\vec{R}_k; \vec{r}_i \right) \right\rangle. \quad (3.4)$$

Levando em consideração que a função de onda eletrônica é calculada numa aproximação onde as coordenadas nucleares são mantidas fixas, (aproximação de Born-Oppenheimer), e utilizando a equação (3.3), podemos separar a integral acima da seguinte maneira:

$$V(\vec{r}_{N+1}) = -\sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_k|} + \left\langle \Phi_q(\vec{R}_k; \vec{r}_i) \left| \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \right| \Phi_q(\vec{R}_k; \vec{r}_i) \right\rangle. \quad (3.5)$$

Substituindo a função de onda (2.18) na parte eletrônica da equação (3.5), e utilizando a ortogonalidade dos MO, obtemos a parte eletrônica de interação [32]:

$$\langle \Phi_q | \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} | \Phi_q \rangle = \sum_{\alpha=1}^{N_B} N_A \langle \phi_\alpha(N) | \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|} | \phi_\alpha(N) \rangle, \quad (3.6)$$

onde N_B e N_A são o número de camadas da configuração e o número de elétrons em cada camada, respectivamente.

Para resolver a integral (3.6), usamos a expansão em centro único [33] para os orbitais moleculares ϕ_α , que pode ser o centro de massa da molécula. Estes MO dados pelo método LCAO-MO-SCF são funções de onda cujos AO são escritos como funções gaussianas-cartesianas, ou esféricas-cartesianas, ou Slater, etc, centrados em torno de cada um dos núcleos da molécula.

Em nosso caso, escrevemos a função ϕ_α como uma expansão em polinômios de Legendre em torno do centro de massa da molécula, da seguinte forma [32]:

$$\phi_\alpha(N) = \phi_\alpha(\vec{r}_N) = \sum_j C_{\alpha j} \chi_j(\vec{r}_N), \quad (3.7)$$

após a expansão, podemos escrever:

$$\phi_\alpha(\vec{r}_N) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{r_N} U_s^\alpha(r_N) Y_s^{m_\alpha}(\hat{r}_N) X_{\frac{1}{2}}^{m_s}, \quad (3.8)$$

onde as funções $U_s^\alpha(r_N)$ são as funções radiais expandidas em centro único, $Y_s^{m_\alpha}(\hat{r}_N)$ os são os harmônicos esféricos e os $X_{\frac{1}{2}}^{m_s}$ são as usuais funções de spin meio. Sendo que, a parte angular dos MO foi expandida em harmônicos esféricos, os cálculos do potencial estático ficam simplificados, se expandirmos o operador de interação eletrônica na mesma base. Deste modo, temos:

$$\frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>^{\lambda+1}}} P_\lambda(\cos \theta_{N,N+1}), \quad (3.9)$$

onde

$$P_\lambda(\cos \theta_{N,N+1}) = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{m_\lambda=-\lambda}^{\lambda} Y_\lambda^{*m_\lambda}(\hat{r}_N) Y_\lambda^{m_\lambda}(\hat{r}_{N+1}), \quad (3.10)$$

e $r_<$ e $r_>$ são o menor e o maior entre r_N e r_{N+1} . Combinando as equações (3.8), (3.9) e (3.10), resulta em:

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha(N) | \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|} | \phi_\alpha(N) \rangle &= \sum_{s=m_\alpha}^{\infty} \sum_{s'=m_\alpha}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \langle U_s^\alpha(r_N) | \frac{r_<^\lambda}{r_>^{\lambda+1}} | U_{s'}^\alpha(r_N) \rangle \\ &\times \left\{ \sum_{m_\lambda=-\lambda}^{\lambda} \langle Y_s^{m_\alpha}(\hat{r}_N) | Y_\lambda^{*m_\lambda}(\hat{r}_N) | Y_{s'}^{m_\alpha}(\hat{r}_N) \rangle \right. \\ &\times \left. \frac{4\pi}{2\lambda+1} Y_\lambda^{m_\lambda}(\hat{r}_{N+1}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

A parte nuclear do potencial pode ser expandida de maneira semelhante, e por fim, podemos escrever o potencial estático como uma expansão multipolar na forma:

$$V(\vec{r}_{N+1}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_\lambda(r_{N+1}) P_\lambda(\cos \theta_{N+1}), \quad (3.12)$$

onde os coeficientes $V_\lambda(r_{N+1})$ correspondem aos termos do potencial explicitados na equação (3.5). Notando que a soma em λ , na expansão multipolar (3.12), deve ser carregada até o infinito. Em aplicações numéricas, a soma se estende até um número finito, cujo valor é determinado pela convergência dos processos iterativos que veremos nas próximas seções.

Expandimos a função de onda total, relativa a colisão de uma molécula de camada fechada com um elétron incidente, da seguinte forma [35]:

$$\Psi_p(1, 2, \dots, N+1) = \frac{1}{(N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_{i=1}^{N+1} (-)^{N+1-i} P\Phi_q(1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N+1) F_p(i), \quad (3.13)$$

onde i representa a coordenada espacial e de spin do i -ésimo elétron e Φ_q é a função de onda molecular expandida em centro único, feita anteriormente. Observamos que a função de onda total está em concordância com o princípio de indistinguibilidade, pois possui os termos de troca do elétron incidente, representado pela função F_p , com os demais elétrons.

Expandimos os orbitais do contínuo, que representam o elétron incidente, da seguinte maneira:

$$F_p(i) = \sum_s \frac{1}{r_i} f_s^p(r_i) Y_s^{\lambda_p}(\hat{r}_i) X_{\frac{1}{2}}^{m_p}(i) = F_p(\vec{r}_i) X_{\frac{1}{2}}^{m_p}(i). \quad (3.14)$$

Efetuada a operação expressa na equação

$$\langle \Psi_p | \left(H_N - \frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + H_{int} \right) | \Psi_p \rangle = \langle \Psi_p | E_T | \Psi_p \rangle, \quad (3.15)$$

e utilizando a expressão para Ψ_p , dada pela equação (3.13), obtemos

$$\langle F_p(\vec{r}_{N+1}) | \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + V(\vec{r}_{N+1}) - (E - E_T) \right\} | F_p(\vec{r}_{N+1}) \rangle, \quad (3.16)$$

na qual a integração é feita com respeito a coordenada do elétron incidente \vec{r}_{N+1} . É importante ressaltar, que este é o termo do potencial direto.

O termo de troca pode ser escrito da seguinte forma:

$$-N \langle \Phi_q(1, 2, \dots, N), F_p(N+1) | (H_{N+1} - E_T) | \Phi_q(1, 2, \dots, N+1), F_p(N) \rangle. \quad (3.17)$$

Quando consideramos moléculas de camadas fechadas, o princípio de Pauli impõe que o elétron incidente não ocupe o mesmo orbital que qualquer um dos N elétrons da molécula. Portanto, os orbitais do contínuo devem ser ortogonais a todos os orbitais do estado fundamental, ou seja:

$$\langle \phi_\alpha | F_p \rangle = 0, \quad \text{para todo } \alpha. \quad (3.18)$$

Usando este resultado, o único termo da equação (3.17) que contribui para a integral de troca é a interação elétron-elétron $\frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|}$. Neste caso, podemos escrever a equação (3.17) como:

$$-N \langle \Phi_q(1, 2, \dots, N), F_p(N+1) | \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|} | \Phi_q(1, 2, \dots, N+1), F_p(N) \rangle. \quad (3.19)$$

3.2 Método da Onda Distorcida (DWA)

O cálculo da seção de choque diferencial de excitação para espalhamento de elétrons por moléculas, integrando sobre todas as orientações da molécula é dado por

[34, 19, 36, 37, 38, 40]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = SM_f \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \sin\beta \, d\beta \, d\gamma \left| f\left(\widehat{k}_i', \widehat{k}_f'\right) \right|^2, \quad (3.20)$$

onde:

- S – resulta da soma da média dos spins dos sub-níveis inicial e final, e vale meio para moléculas de camada fechada;
- M_f – é o fator de degenerescência da projeção do momento angular do estado final do alvo;
- $f\left(\widehat{k}_i', \widehat{k}_f'\right)$ – é a amplitude de espalhamento medida no referencial do laboratório;
- \vec{k}_i' e \vec{k}_f' – são os momentos do elétron incidente e espalhado no referencial do laboratório, respectivamente;
- α , β e γ – são os ângulos de Euler definidos segundo o eixo principal de simetria da molécula.

A amplitude de espalhamento, calculada no referencial do corpo, é dada, como vimos no capítulo 1, através dos elementos da matriz T , por:

$$f\left(\widehat{k}_i, \widehat{k}_f\right) = -2\pi^2 T_{fi}, \quad (3.21)$$

sendo a projeção desta amplitude, no referencial do laboratório, obtida através da matriz de rotação $D_{m_i m_i'}^{j_t}$, como veremos nas próximas seções. Sendo assim, nosso objetivo resume-se em obter a matriz de espalhamento T_{fi} , que é obtida através do método das ondas distorcidas (DWA) [19, 20], que descreveremos a seguir.

Conforme o formalismo de dois potenciais, o operador potencial de interação exato é separado em duas partes, da seguinte forma:

$$U = U_1 + U_2, \quad (3.22)$$

podemos escrever o seguinte conjunto de equações de Schrödinger:

$$(H_o + U - E) \Psi = 0, \quad (3.23)$$

$$(H_o + U_1 - E) \chi = 0, \quad (3.24)$$

$$(H_o - E) \Phi = 0, \quad (3.25)$$

onde

- $H_o = H_M - \frac{1}{2}\nabla^2$ – é o operador hamiltoniano não perturbado para o sistema;
- H_M – é o operador da molécula isolada;
- Ψ – corresponde à solução exata para o sistema elétron-molécula;
- χ – corresponde à solução da onda distorcida;
- Φ – corresponde à solução do sistema não perturbado.

Usando as funções de onda das equações (3.23), (3.24) e (3.25), os elementos da matriz T , são escritos como:

$$T_{fi} = \langle \Phi_f | U_1 | \chi_i^+ \rangle + \langle \chi_f^- | U_2 | \Psi_i^+ \rangle. \quad (3.26)$$

A princípio, a escolha de U_1 é arbitrária. Neste caso, a autofunção distorcida χ para, ambos, elétrons incidentes e espalhados são calculadas na aproximação do potencial estático-troca gerado pelo alvo no estado fundamental. Esta escolha particular do potencial U_1 , para colisões inelásticas, permite zerar o primeiro termo da equação (3.26) e, desta forma, podemos escrever a matriz de transição como:

$$T_{fi} = \left\langle A \left(\varphi_1 \chi_{k_f}^- \right) \middle| U_2 \middle| A \left(\varphi_o \chi_{k_i}^+ \right) \right\rangle, \quad (3.27)$$

onde:

- A – representa o operador de antisimetização;
- φ_o – representa a função de onda do estado fundamental da molécula, dada segundo a equação (2.17);
- φ_1 – representa a função de onda da molécula excitada, calculada na aproximação dos orbitais virtuais otimizados (IVO);

- $\chi_{k_i}^+$ e $\chi_{k_f}^-$ – representam as funções de onda distorcidas, para o elétron espalhado e incidente, respectivamente;
- U_2 - é o potencial estático-troca.

As funções de onda distorcidas $\chi_{k_i}^+$ e $\chi_{k_f}^-$ são soluções da equação de Lippmann-Schwinger

$$\chi_k^\pm = \Phi_k + G_o^\pm U_1 \chi_k^\pm, \quad (3.28)$$

com G_o^\pm sendo o operador de Green da partícula livre, onde os índices $+$ e $-$ indicam condições de contorno para ondas divergentes (espalhadas) e convergentes (incidente), respectivamente, e Φ_k é uma função de onda plana, com momento linear k . As soluções para a equação (3.28) são obtidas usando o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM), onde as funções de onda distorcidas, $\chi_{k_i}^+$ e $\chi_{k_f}^-$, são tomadas ortogonais para orbitais ocupados de φ_o , que descrevemos a seguir.

3.3 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

Vamos descrever a resolução da equação de espalhamento, para a interação elétron-molécula, utilizando o SVIM [14, 15, 16, 17, 18]. Este método foi desenvolvido, como uma aproximação, para obter soluções no problema de espalhamento de elétron por moléculas lineares [16, 17, 18, 39, 41, 42] a nível estático troca.

As soluções obtidas por este método, na realidade, contêm somente a parte real tanto da função de onda como da matriz de espalhamento. Deste modo, a matriz de espalhamento obtida é chamada de matriz de reação, matriz K , que esta relacionada com a matriz T através da seguinte expressão:

$$T = \frac{2iK}{1 - iK}. \quad (3.29)$$

O SVIM começa com a solução da equação de Lippmann-Schwinger para a matriz K [15].

$$K = U + UG_o^{(+)}K, \quad (3.30)$$

usando uma aproximação para o potencial exato. A forma para o potencial usado aqui é

$$\langle \vec{r} | U^{S_o} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} \langle \vec{r} | U | \alpha_i \rangle (U^{-1})_{ij} \langle \alpha_j | U | \vec{r}' \rangle, \quad (3.31)$$

onde R é um conjunto inicial de funções expandidas e $U = 2V$. Com este potencial a solução da equação de Lippmann-Schwinger (3.30) é:

$$\langle \vec{r} | K^{S_o} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} \langle \vec{r} | U | \alpha_i \rangle \left[(D^{(+)})^{-1} \right]_{ij} \langle \alpha_j | U | \vec{r}' \rangle, \quad (3.32)$$

onde

$$(D^{(+)}) = \langle \alpha_i | U - U G_o^{(+)} U | \alpha_j \rangle. \quad (3.33)$$

Esta forma da matriz K é equivalente à obtida da expressão variacional de Schwinger, que pode ser escrita de duas formas, bilinear e fracional. A forma bilinear da matriz é dada por:

$$K_{\ell\ell'm} = \langle \Phi_{k\ell m} | U | \tilde{\Psi}_{k\ell'm}^{(+)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}_{k\ell'm}^{(-)} | U | \Phi_{k\ell m} \rangle - \langle \tilde{\Psi}_{k\ell m}^{(-)} | U - U G_o^{(+)} U | \tilde{\Psi}_{k\ell'm}^{(+)} \rangle,$$

onde $\tilde{\Psi}_{k\ell'm}^{(+)}$ e $\tilde{\Psi}_{k\ell m}^{(-)}$ representam as funções de onda tentativa para os elétrons espalhados utilizada no método variacional e $\Phi_{k\ell m}$ representa a onda plana para o elétron incidente.

A forma fracional da matriz é:

$$K_{\ell\ell'm} = \frac{\langle \Phi_{k\ell m} | U | \tilde{\Psi}_{k\ell'm}^{(+)} \rangle \langle \tilde{\Psi}_{k\ell m}^{(-)} | U | \Phi_{k\ell'm} \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_{k\ell m}^{(-)} | U - U G_o^{(+)} U | \tilde{\Psi}_{k\ell'm}^{(+)} \rangle}, \quad (3.34)$$

onde as funções de onda parciais tentativas são combinações lineares

$$\tilde{\Psi}_{k\ell m}^{(\pm)}(\vec{r}) = \sum_{\alpha_i \in R} C_{k\ell m, i}^{(+)} \alpha_i(\vec{r}), \quad (3.35)$$

onde $C_{k\ell m, i}^{(+)}$ são parâmetros variacionais e $\alpha_i(\vec{r})$ é um conjunto de bases na forma de gaussianas cartesianas.

No nosso caso, usamos a forma fracional da matriz K , pois as funções de onda não precisam estar normalizadas.

No cálculo do SVIM, as funções de onda são expandidas em ondas parciais, como:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\ell m} i^\ell \Psi_{k\ell m}^{(+)}(\vec{r}) Y_{\ell m}^*(\hat{k}), \quad (3.36)$$

onde $Y_{\ell m}^* (\hat{k})$ são os harmônicos esféricos.

Para uma molécula linear, $\Psi_{k\ell m}^{(+)}$, pode ser expandida novamente em uma série de ondas parciais por

$$\Psi_{k\ell m}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{\ell'} \Psi_{\ell' m}^{(+)}(k, r) Y_{\ell' m}(\hat{r}). \quad (3.37)$$

A equação de Lippmann-Schwinger para a função de onda é

$$\Psi_{k\ell m}^{(+S_o)}(\vec{r}) = \Phi_{k\ell m}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_o^{(+)} U^{S_o} | \Psi_{k\ell m}^{(+S_o)} \rangle, \quad (3.38)$$

onde $\Phi_{k\ell m}(\vec{r})$ são as soluções da partícula livre

$$\Phi_{k\ell m}(\vec{r}) = j_\ell(kr) Y_{\ell m}(\hat{r}), \quad (3.39)$$

usando a identidade

$$\langle \vec{r} | U^{S_o} | \Psi_{k\ell m}^{(+S_o)} \rangle = \langle \vec{r} | K^{S_o} | \Phi_{k\ell m} \rangle, \quad (3.40)$$

obtemos uma expressão para a função de onda em termos da matriz K

$$\Psi_{k\ell m}^{(+S_o)}(\vec{r}) = \Phi_{k\ell m}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_o^{(+)} K^{S_o} | \Phi_{k\ell m} \rangle. \quad (3.41)$$

Esta equação para $\Psi_{k\ell m}^{(+S_o)}$ é agora desacoplada, e as funções de onda parciais são dadas por:

$$\begin{aligned} \Psi_{\ell' m}^{(+S_o)}(k, \vec{r}) &= j_{\ell'}(kr) \delta_{\ell\ell'} - \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} k \left\langle j_{\ell'}(kr_{<}) h_{\ell'}^{(+)}(kr_{>}) Y_{\ell' m}(\hat{r}) \right| U | \alpha_i \rangle \\ &\times \left[(D^{(+)})^{-1} \right]_{ij} \langle \alpha_j | U | j_{\ell}(kr) Y_{\ell m}(\hat{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.42)$$

A forma assintótica da solução da função de onda parcial é então

$$\Psi_{\ell' m}^{(+S_o)}(k, \vec{r}) \approx j_{\ell'}(kr) \delta_{\ell\ell'} - k \langle \Phi_{k\ell' m} | K^{S_o} | \Phi_{k\ell m} \rangle h_{\ell'}^{(+)}(kr). \quad (3.43)$$

A função de onda radial $\Psi_{\ell' m}^{(+)}$ é obtida da equação (3.42) por integração numérica. O processo iterativo inicia pela adição da expansão do conjunto R da equação (3.31) pelo conjunto de funções

$$S_o = \left\{ \Psi_{k\ell_1 m}^{S_o}, \Psi_{k\ell_2 m}^{S_o}, \dots, \Psi_{k\ell_p m}^{S_o} \right\}, \quad (3.44)$$

onde ℓ_p é o valor máximo de ℓ para que a expansão da solução do espalhamento da matriz K dado em (3.32). Usando este conjunto de funções, a primeira iteração é completada calculando a nova matriz dada por:

$$\langle \vec{r} | K^{S_1} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\gamma_i, \gamma_j \in R} \langle \vec{r} | U | \gamma_i \rangle \left[(D^{(+)})^{-1} \right]_{ij} \langle \gamma_j | U | \vec{r}' \rangle. \quad (3.45)$$

Note que as funções expandidas contidas no conjunto $R \cup S_o$ inclui ambos o conjunto inicial das funções expandidas $R = \{\alpha_i\}$ e as soluções contínuas dadas pela equação (3.41).

A segunda iteração começa pela construção do conjunto de soluções

$$S_1 = \left\{ \Psi_{k\ell_1 m}^{S_1}, \Psi_{k\ell_2 m}^{S_1}, \dots, \Psi_{k\ell_p m}^{S_1} \right\}, \quad (3.46)$$

que estão associados com a matriz K^{S_1} dada pela equação (3.45). O conjunto S_1 combinado com o conjunto R da função tentativa inicial leva a uma nova matriz K^{S_2} . Em geral, K^{S_n} , $\Psi_{k\ell m}^{S_n}$, e o conjunto de funções S_n são dadas por:

$$\langle \vec{r} | K^{S_n} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\gamma_i, \gamma_j \in R \cup S_{n-1}} \langle \vec{r} | U | \gamma_i \rangle \left[(D^{(+)})^{-1} \right]_{ij} \langle \gamma_j | U | \vec{r}' \rangle, \quad (3.47)$$

e

$$S_n = \left\{ \Psi_{k\ell_1 m}^{S_n}, \Psi_{k\ell_2 m}^{S_n}, \dots, \Psi_{k\ell_p m}^{S_n} \right\}, \quad (3.48)$$

onde

$$\Psi_{k\ell m}^{(+S_n)}(\vec{r}) = \Phi_{k\ell m}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_o^{(+)} K^{S_n} | \Phi_{k\ell m} \rangle. \quad (3.49)$$

Este sistema iterativo é repetido até que a função de onda, dada na equação (3.49), convirja.

Se as funções de onda convergem, tal que:

$$\Psi_{k\ell m}^{(+S_{n+1})}(\vec{r}) = \Psi_{k\ell m}^{(+S_n)}(\vec{r}), \quad (3.50)$$

e se

$$\left\langle \Psi_{k\ell m}^{(-S_n)} \left| U - U G_o^{(+)} U \right| \Psi_{k\ell j m}^{(+S_n)} \right\rangle = \langle \Phi_{k\ell m} | U | \Psi_{k\ell j m}^{(+S_n)} \rangle, \quad (3.51)$$

para $1 \leq i \leq p$ e $1 \leq j \leq p$, e

$$\left\langle \Psi_{k\ell i m}^{(-)} \left| U - U G_o^{(+)} U \right| \alpha_j \right\rangle = \langle \Phi_{k\ell i m} | U | \alpha_j \rangle, \quad (3.52)$$

para $1 \leq i \leq p$ e $\alpha_j \in R$, então resulta que as funções $\Psi_{k\ell m}^{(+S_n}$ satisfazem a equação de Lippmann-Schwinger para o potencial exato U . Isto pode ser demonstrado substituindo a equação (3.47) na equação (3.49), obtendo:

$$\Psi_{k\ell m}^{(+S_{n+1})}(\vec{r}) = \Phi_{k\ell m}(\vec{r}) + \sum_{\gamma_i, \gamma_j \in R \cup S_n} \langle \vec{r} | G_o^{(+)} U | \gamma_i \rangle \left[(D^{(+)})^{-1} \right]_{ij} \langle \gamma_j | U | \Phi_{k\ell m} \rangle. \quad (3.53)$$

Usando as relações dadas nas equações (3.51) e (3.52), a equação (3.53) reduz-se a:

$$\Psi_{k\ell m}^{(+S_{n+1})}(\vec{r}) = \Phi_{k\ell m}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_o^{(+)} U | \Psi_{k\ell m}^{(+S_n)} \rangle. \quad (3.54)$$

Desta maneira a equação (3.50), também, é satisfeita e a equação (3.54) torna-se:

$$\Psi_{k\ell m}^{(+S_n)}(\vec{r}) = \Phi_{k\ell m}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_o^{(+)} U | \Psi_{k\ell m}^{(+S_n)} \rangle, \quad (3.55)$$

que é, justamente, a equação de Lippmann-Schwinger para o potencial exato U .

3.4 Seção de Choque Diferencial

Utilizando as funções de onda distorcidas e convergidas, a equação (3.27) para a matriz T é expandida em ondas parciais como:

$$T_{fi} = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} \frac{i^{\ell-\ell'}}{k_i k_f} T_{\ell m \ell' m'} Y_{\ell m}^* \left(\hat{k}_i \right) Y_{\ell' m'} \left(\hat{k}_f \right), \quad (3.56)$$

onde $T_{\ell m \ell' m'}$ são os elementos de matriz dados por:

$$T_{\ell m \ell' m'} = \left\langle \varphi_1 \chi_{k_f, \ell' m'}^- \left| U_2 \right| \varphi_0 \chi_{k_i, \ell m}^+ \right\rangle. \quad (3.57)$$

Até agora, o desenvolvimento foi feito no referencial da molécula. Para podermos comparar com os dados experimentais, precisamos escrever os resultados no referencial do laboratório. Assim, expandindo a amplitude de espalhamento no referencial de laboratório, que aparece na equação (3.20), em uma base j_t , como:

$$f \left(\hat{k}_i', \hat{k}_f' \right) = \sum_{j_t m_t m_t'} B_{m_t m_t'}^{j_t} \left(\hat{k}_f' \right) D_{m_t m_t'}^{j_t} (\alpha, \beta, \gamma), \quad (3.58)$$

onde

- $D_{m_t m'_t}^{j_t}(\alpha, \beta, \gamma)$ são as usuais matrizes de rotação;
- $\vec{j}_t = \vec{\ell}' - \vec{\ell}$ é o momento angular transferido durante a colisão;
- m_t e m'_t são as projeções de nos eixos do laboratório e da molécula, respectivamente.

Os coeficientes da expansão são expressos por:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{k}_f) = \sum_{\ell \ell' m m'} (-1)^m a_{\ell \ell' m m'}(\ell \ell' 0 m_t | j_t m_t)(\ell \ell' m m' | j_t m'_t) Y_{\ell m_\ell}(\hat{k}_f). \quad (3.59)$$

Os coeficientes dinâmicos $a_{\ell \ell' m m'}$ para a transição do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ são escritos em termos das componentes de ondas parciais da parte eletrônica da matriz de transição, como:

$$a_{\ell \ell' m m'}(f \leftarrow i) = -\left(\frac{\pi}{2}\right) [4\pi (2\ell' + 1)]^{\frac{1}{2}} i^{\ell' - \ell} T_{\ell m \ell' m'}. \quad (3.60)$$

Substituindo a equação (3.58) na equação (3.20) e fazendo a integração da parte angular, a seção de choque diferencial no referencial do laboratório, representada na base j_t , é escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = S M_f \frac{k_f}{k_i} \sum_{j_t m_t m'_t} \frac{1}{(2j_t + 1)} \left| B_{m_t m'_t}^{j_t}(f \leftarrow i, k_i, k_f, \hat{r}') \right|^2. \quad (3.61)$$

Para transições cujo estado excitado final é um tripleto, apenas a parte de troca da matriz de transição é necessária, sendo a soma na equação (3.59) carregada até um determinado valor de corte (ℓ_c, m_c) , previamente escolhido segundo a equação (3.48), de modo a garantir a convergência. O caso de excitações para o estado singleto será discutido na próxima seção.

3.5 Método da Onda Distorcida Completada com Born (DWA – CB)

Para excitações que conduzem ao estado final singleto, normalmente a convergência das seções de choque é mais lenta, exigindo ordens maiores da expansão em ondas parciais [19]. Neste caso, a expansão em ondas parciais da matriz de transição é,

também, truncada para os valores (ℓ_c, m_c) , sendo as contribuições de ordem superior adicionadas através da aproximação de Born. Como discutido, na seção (1.5), a aproximação de Born, de primeira ordem, consiste em considerar tanto a função de onda do elétron incidente como a do elétron espalhado como uma onda plana. Assim, a matriz de transição é dada, segundo a equação (1.43), pelo produto $\langle \phi_{k_f} | U | \phi_{k_i} \rangle$. Para a aproximação de Born, os coeficientes $B_{m_t m'_t}^{j_t}$ são:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{k}_f') = B_{m_t m'_t}^{Born, j_t}(\hat{k}_f') + \sum_{\ell \ell' m m'} \left\{ (-1)^m (i)^{\ell - \ell'} (2\ell + 1)^{-1} (T_{\ell \ell' m m'} - T_{\ell \ell' m m'}^{Born}) \times \right. \\ \left. \times (\ell - m, \ell' m' | j_t' m_t') (\ell 0, \ell' m_t | j_t m_t) Y_{\ell' m_t}(\hat{k}_f') \right\}, \quad (3.62)$$

onde $B_{m_t m'_t}^{Born, j_t}(\hat{k}_f')$ são os coeficientes da expansão na base j_t da amplitude de espalhamento de Born (de acordo com a equação (3.52)) e $T_{\ell \ell' m m'}^{Born}$ é a matriz de transição calculada na aproximação de Born dada por:

$$T_{\ell \ell' m m'}^{Born} = \langle S_{k \ell m} | U_{st} | S_{k \ell' m'} \rangle, \quad (3.63)$$

onde U_{st} é o potencial estático (em unidades atômicas) e $S_{k \ell m}$ são as componentes da onda parcial da função onda da partícula livre.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentamos os resultados teóricos obtidos pela aplicação do SVIM combinado com o DWA. Iniciamos mostrando os resultados para a força de oscilador generalizado (GOS) obtida para as excitações das camadas internas $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ e $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$ para a molécula C_2N_2 . Estes resultados foram comparados com os dados obtidos pela Ref. [13] para a molécula C_2H_2 por motivos que exporemos durante a discussão. A seguir fazemos uma análise das seções de choque diferenciais inelásticas (DCS), das seções de choque integrais inelásticas (ICS), e por fim as razões tripleto-singlete (RI (3:1)), comparando nossos resultados com os dados obtidos para algumas moléculas que possuam pelo menos um átomo de carbono.

4.1 Pacote Computacional

Para calcular as funções de onda que descrevem o estado fundamental da molécula utilizamos o programa *ALCHEMY*, que utiliza a aproximação do campo auto consistente (SCF/Hartree-Fock), e para o estado excitado utilizamos o mesmo programa na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) [30] e ambos seguem o formalismo teórico descrito, anteriormente, no capítulo 2. Após a obtenção destas funções de onda, utilizamos o programa *STPGEM*. Este programa, por sua vez, expande os orbitais moleculares em ondas parciais e centro único segundo a equação (3.9), e faz, também, a normalização dos MO, gerando o do potencial direto. Em nossos cálculos, a normalização para todos os orbitais foi sempre 0,99999 para $\ell_c \geq 90$.

O procedimento seguinte, no processo computacional, consiste em montar

Simetria	Centro	Funções Gaussiano- Cartesianas	Expoentes
$k\sigma_g, k\sigma_u$	C	s	16.0; 8.0; 4.0; 2.0; 1.0; 0.5; 0.1
		p_z	4.0; 2.0; 1.0; 0.5; 0.25
	N	s	16.0; 8.0; 4.0; 2.0; 1.0; 0.5; 0.1
		p_z	9.0; 4.0; 2.0; 1.0; 0.3; 0.1
$k\pi_g, k\pi_u$	C	p_x	16.0; 8.0; 3.1; 1.3; 0.7; 0.21; 0.04
		xz	7.4; 3.5; 1.7; 0.4; 0.1
	N	p_x	12.7; 6.7; 2.1; 1.1; 0.3
		xz	3.4; 1.5; 0.7; 0.2
$k\delta_g, k\delta_u$	C	xy	14.5; 8.5; 3.5; 1.5; 0.5; 0.25; 0.01
	N	xy	12.5; 6.5; 2.5; 1.0; 0.2; 0.1

Table 4.1: Bases de Espalhamento

o conjunto de funções de espalhamento tentativas conforme a equação (3.35). As bases utilizadas são mostradas na Tab. 4.1, sendo as funções radiais gaussianas cartesianas na forma da equação (2.20). O procedimento iterativo descrito na seção (3.3) é realizado por um conjunto de programas denominado SVIM (Schwinger variacional iterative method). As expansões em ondas parciais das funções de espalhamento foram feitas até $\ell_c = 69$, para todas energias de incidência e , também, para todas simetrias das funções de onda do elétron incidente.

Por fim, para o cálculo da matriz de transição e das seções de choque utilizamos o programa DWMGEM e DWCGEM, respectivamente. As expansões em ondas parciais da matriz de transição foram truncadas com $\ell_c = 69$ e $m_c = 7$, sendo que, no caso da transição singleto-singleto (estado final $^1\Pi_u$) as contribuições das ordens maiores das ondas parciais foram adicionadas conforme descrito na seção (3.5). E para a transição singleto-triplete (estado final $^3\Pi_u$) as seções de choque são calculadas efetuando-se diretamente a soma mostrada na equação (3.53).

Na expansão em ondas parciais das equações utilizadas no SVIM, o índice m é somado até $m_c = 7$. O programa foi desenvolvido somente para $m_c = 2$, no nosso caso por termos utilizado um valor maior que 2, usamos um artifício que consiste em substituir as funções de onda incidente e espalhada, dadas pelo SVIM, por funções de onda plana usando a primeira aproximação de Born.

O trabalho foi realizado em um computador Athlon-900 MHz, com tempos

para uma rodada completa de, aproximadamente, quarenta horas para cada energia.

4.2 Força de Oscilador Generalizado

A seção de choque diferencial para excitação de uma molécula para um estado final n é escrita, em termos do vetor transferência de momento $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, como [43]:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_n = \frac{4}{|\vec{K}|^2} \frac{|\vec{k}_i|}{|\vec{k}_f|} |f_n(\vec{K})| \quad (4.1)$$

onde $f_n(\vec{K})$ é a amplitude de espalhamento. A força de oscilador generalizado (GOS) é definida em função da energia de excitação E_n e do vetor transferência de momento, como:

$$\varepsilon\epsilon_n(\vec{K}) = \frac{2E_n}{|\vec{K}|^2} |f_n(\vec{K})|^2 \quad (4.2)$$

Nas Figs. 4.1 e 4.2 mostramos os cálculos do GOS (Força de Oscilador Generalizado) para as excitações das camadas internas $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ e $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$ para a molécula C_2N_2 . Fizemos uma pesquisa na literatura, mas não encontramos dados, experimentais ou teóricos, para o GOS sobre esta molécula, assim, fazemos uma comparação com os dados teóricos, para as excitações das camadas internas $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$ e $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ para a molécula C_2H_2 . Comparamos estas duas moléculas devido as duas serem poliatômicas, a excitação ser feita a partir de elétrons presos à camada 1s do carbono e, também, porque ambas possuem dois carbonos centrais. Em vista destes fatores esperamos uma certa similaridade entre os resultados para estas moléculas.

Podemos observar nas Figs. 4.1 e 4.2 que realmente existe uma certa semelhança entre os resultados para as duas moléculas, apesar dos resultados diferirem quantitativamente. Uma comparação direta mostra que a excitação para a molécula C_2H_2 é muito mais eficaz que a excitação para a molécula C_2N_2 , para a mesma energia do elétron incidente.

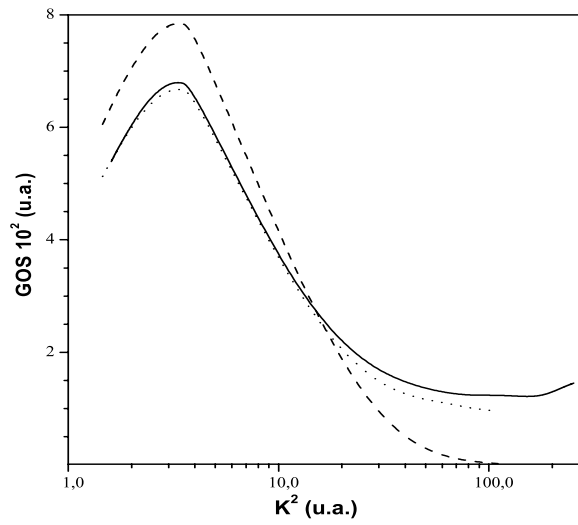


Figura 4.1: GOS para transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, presentes resultados com DWA para C_2N_2 . Normalizados para comparação (fator de 2.2); linha tracejada, resultados só com Born, $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$, para o C_2H_2 [13], linha pontilhada, resultados com DWA, $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$, para o C_2H_2 [13].

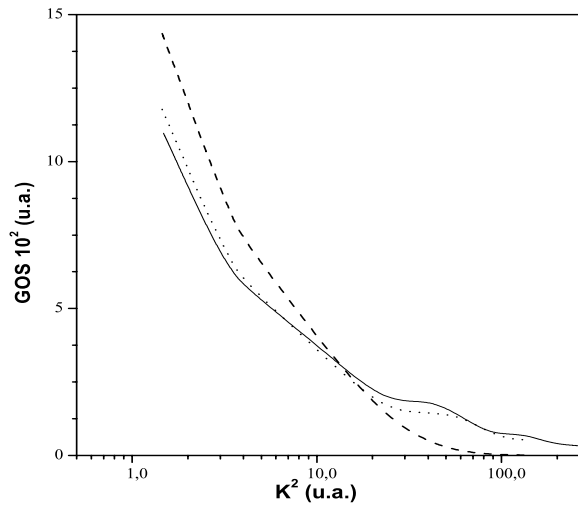


Figura 4.2: GOS para transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, presentes resultados com DWA para C_2N_2 . Normalizados para comparação (fator de 2.4); linha tracejada, resultados só com Born, $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$, para o C_2H_2 [13], linha pontilhada, resultados com DWA, $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$, para o C_2H_2 [13].

4.3 Resultados das Seções de Choque

A seguir, vamos apresentar uma série de resultados, referente às seções de choque diferenciais e integrais, para os estados de transição singlete e tripleto.

Nas Figs. 4.3 e 4.4 mostramos algumas seções de choque diferenciais inelásticas (DCS), para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, para o estado final singlete, para algumas energias. Observamos que para energias próximas do limiar de excitação, as DCS apresentam um comportamento oscilante, sendo que para energias mais altas, acima de 320 eV apresentam um comportamento monotônico decrescente para os ângulos de espalhamento acima de 20 eV.

Nas Figs. 4.5-4.8 mostramos algumas seções de choque diferenciais inelásticas (DCS), para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, para o estado final tripleto, para algumas energias. Observamos que para energias próximas e um pouco acima do limiar de excitação, as DCS apresentam um comportamento bastante oscilante, sendo que para energias mais altas, acima de 500 eV apresentam um comportamento monotônico decrescente. Este comportamento oscilante é devido à interferência resultante entre as funções de onda do tipo s , p , d e, eventualmente, f .

Nas Figs. 4.9 e 4.10 mostramos algumas seções de choque diferenciais inelásticas (DCS), para a transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, para o estado final singlete, para algumas energias. Observamos que para energias próximas do limiar de excitação, as DCS apresentam um comportamento sem oscilações, sendo que para energias mais altas, acima de 320 eV apresentam um comportamento monotônico decrescente.

Nas Figs. 4.11-4.15 mostramos algumas seções de choque diferenciais inelásticas (DCS), para a transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, para o estado final tripleto, para algumas energias. Observamos que para energias próximas e um pouco acima do limiar de excitação, as DCS apresentam um comportamento bastante oscilante, sendo que para energias mais altas, acima de 500 eV apresentam um comportamento monotônico decrescente.

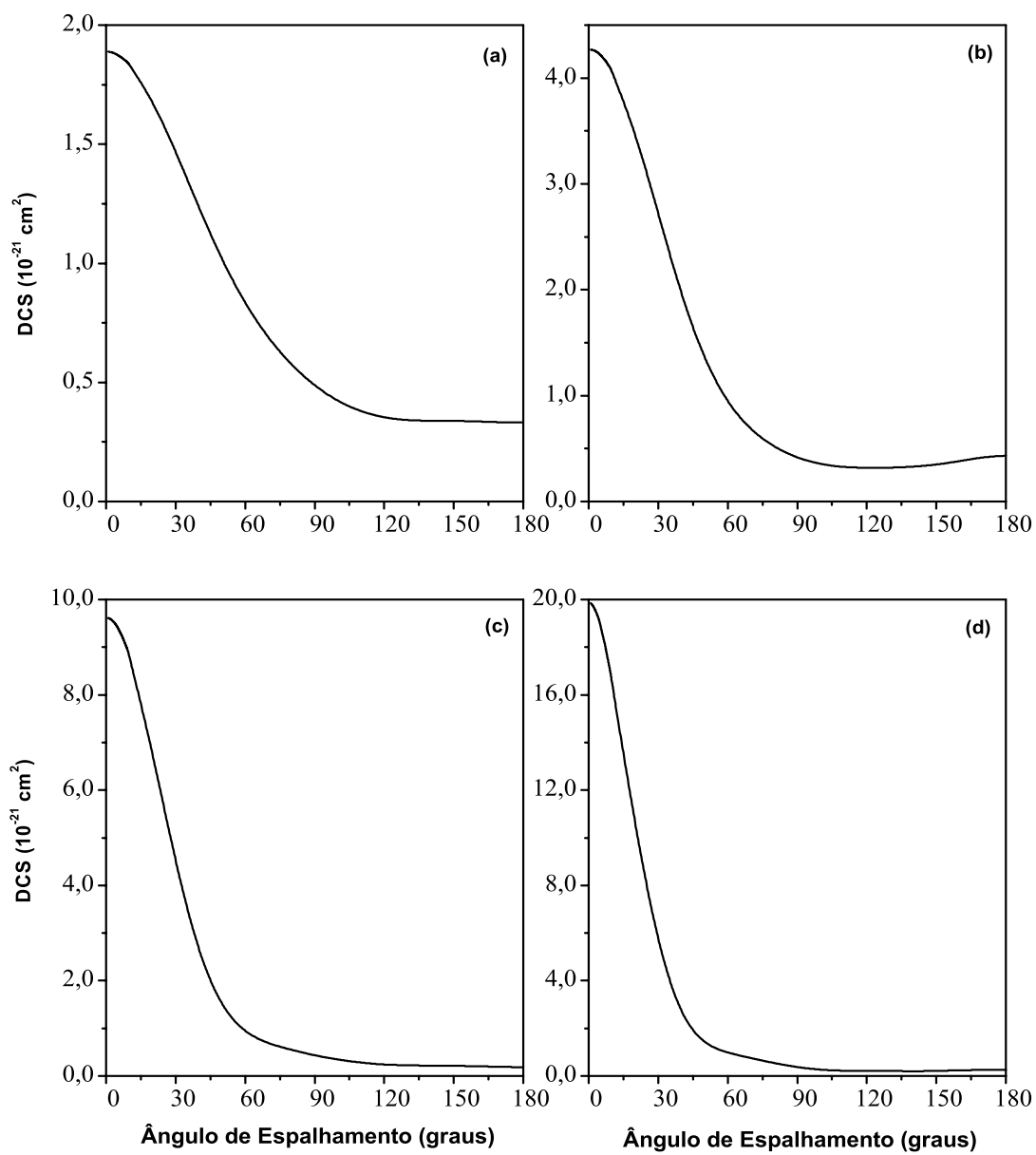


Figura 4.3: DCS para a molécula C_2N_2 , para transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final singlete, para as energias: (a) 302 eV; (b) 306 eV; (c) 310 eV; (d) 315 eV.

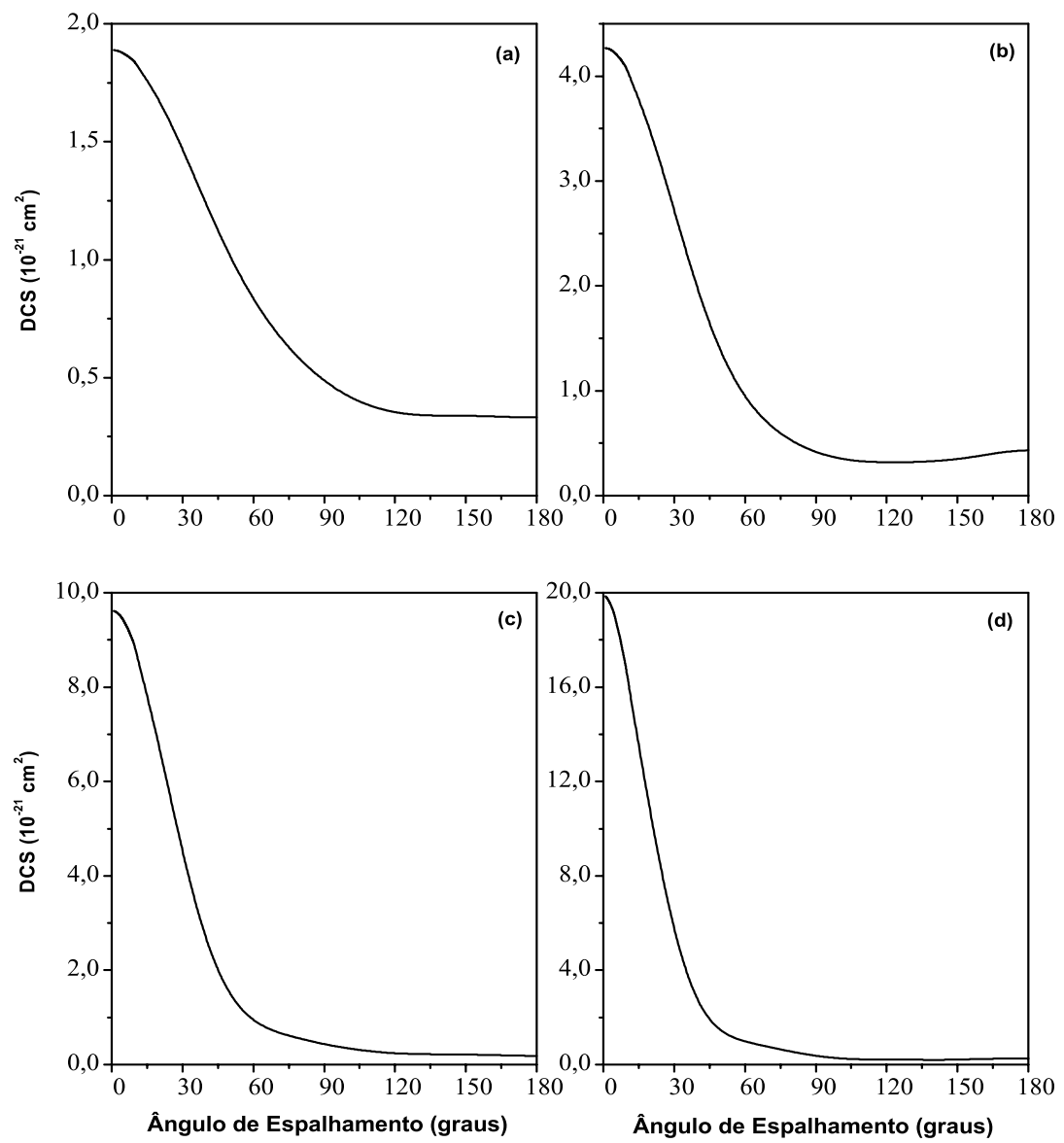


Figura 4.4: Mesmo da Fig. 4.3 mas para as energias: (a) 320 eV; (b) 350 eV; (c) 400 eV; (d) 500 eV.

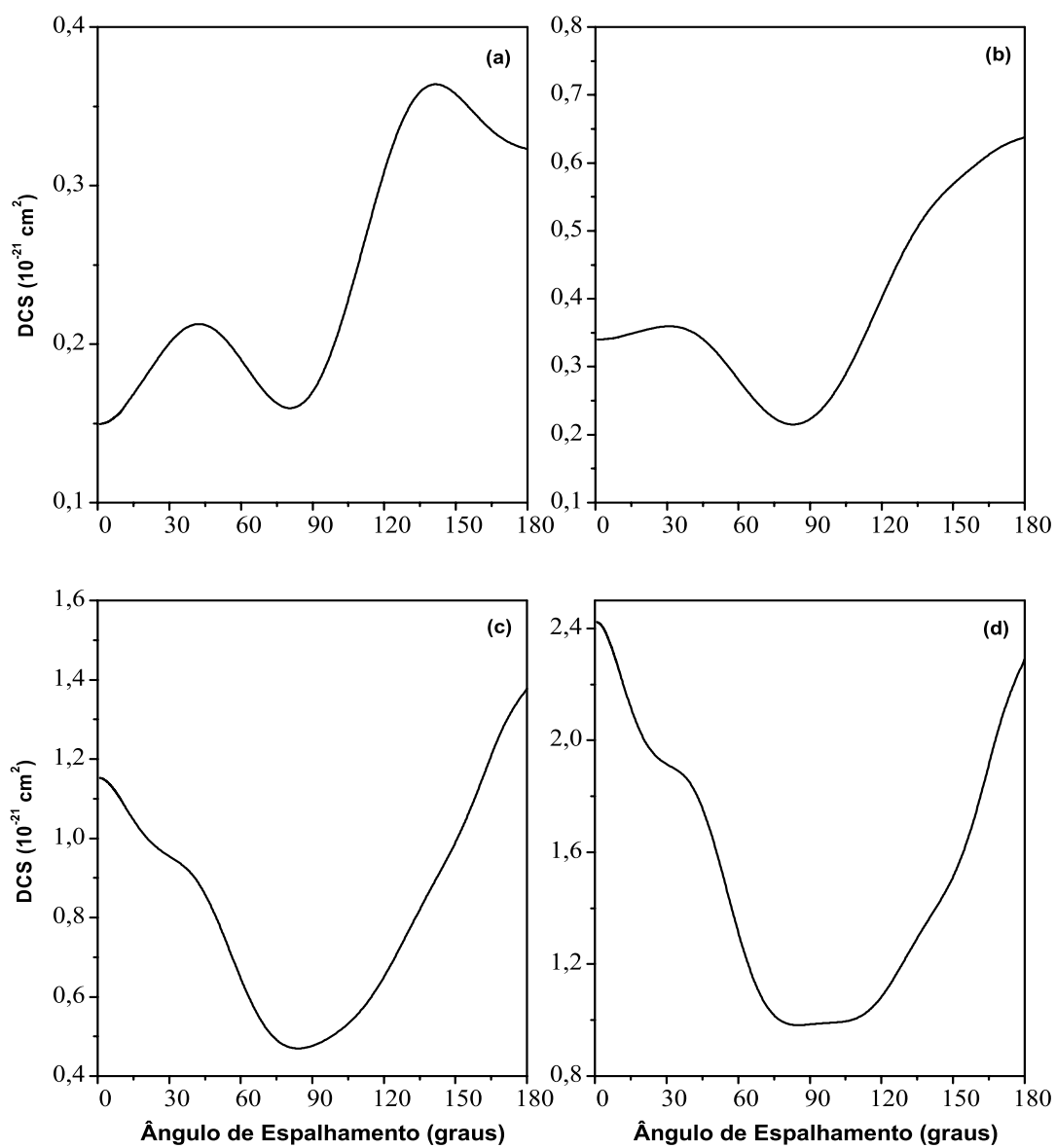


Figura 4.5: DCS para a molécula C_2N_2 , para transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto, para as energias: (a) 300 eV; (b) 302 eV; (c) 304 eV; (d) 305 eV.

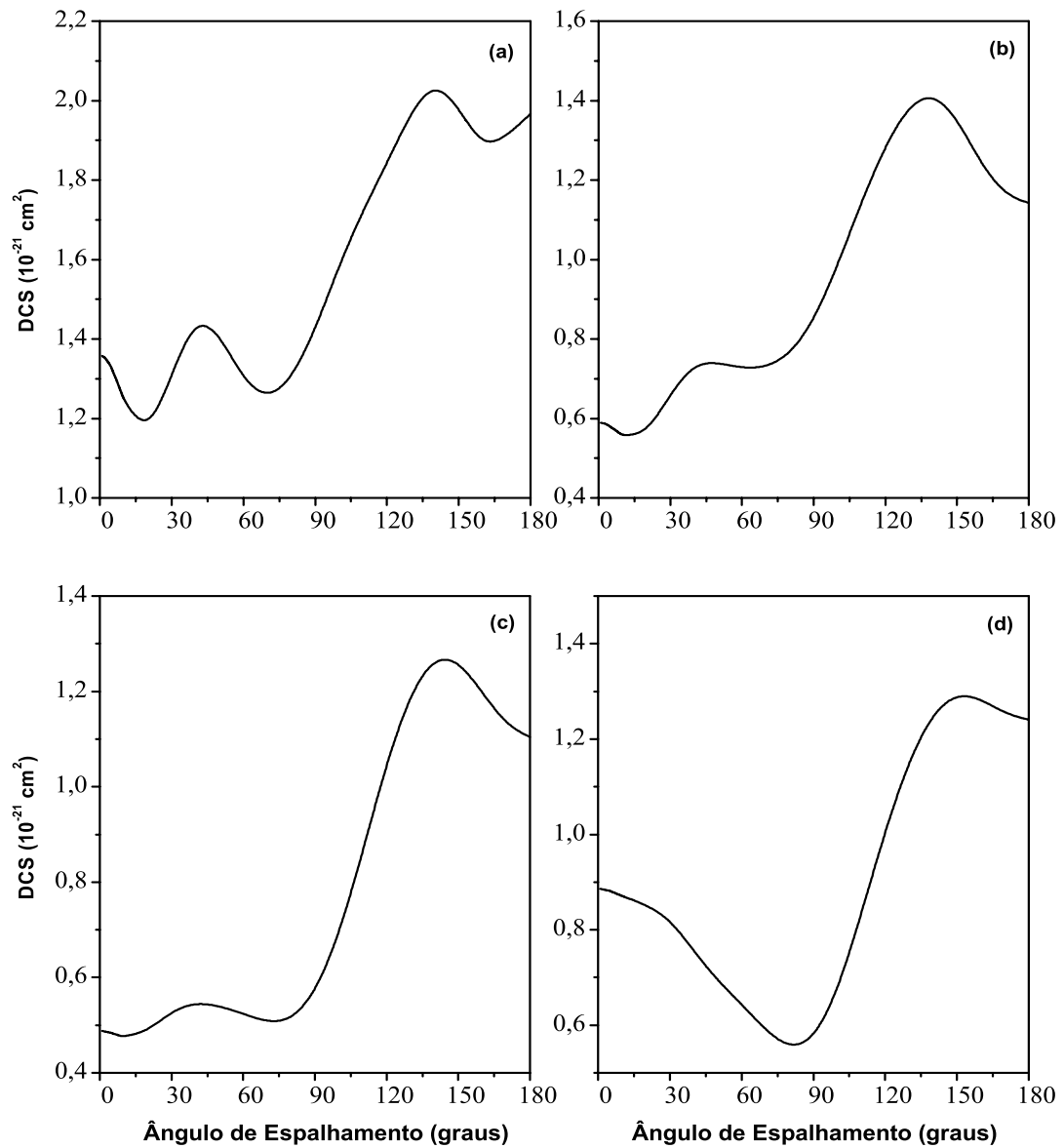


Figura 4.6: Mesmo da Fig. 4.5, para as energias: (a) 308 eV; (b) 310 eV; (c) 315 eV; (d) 320 eV.

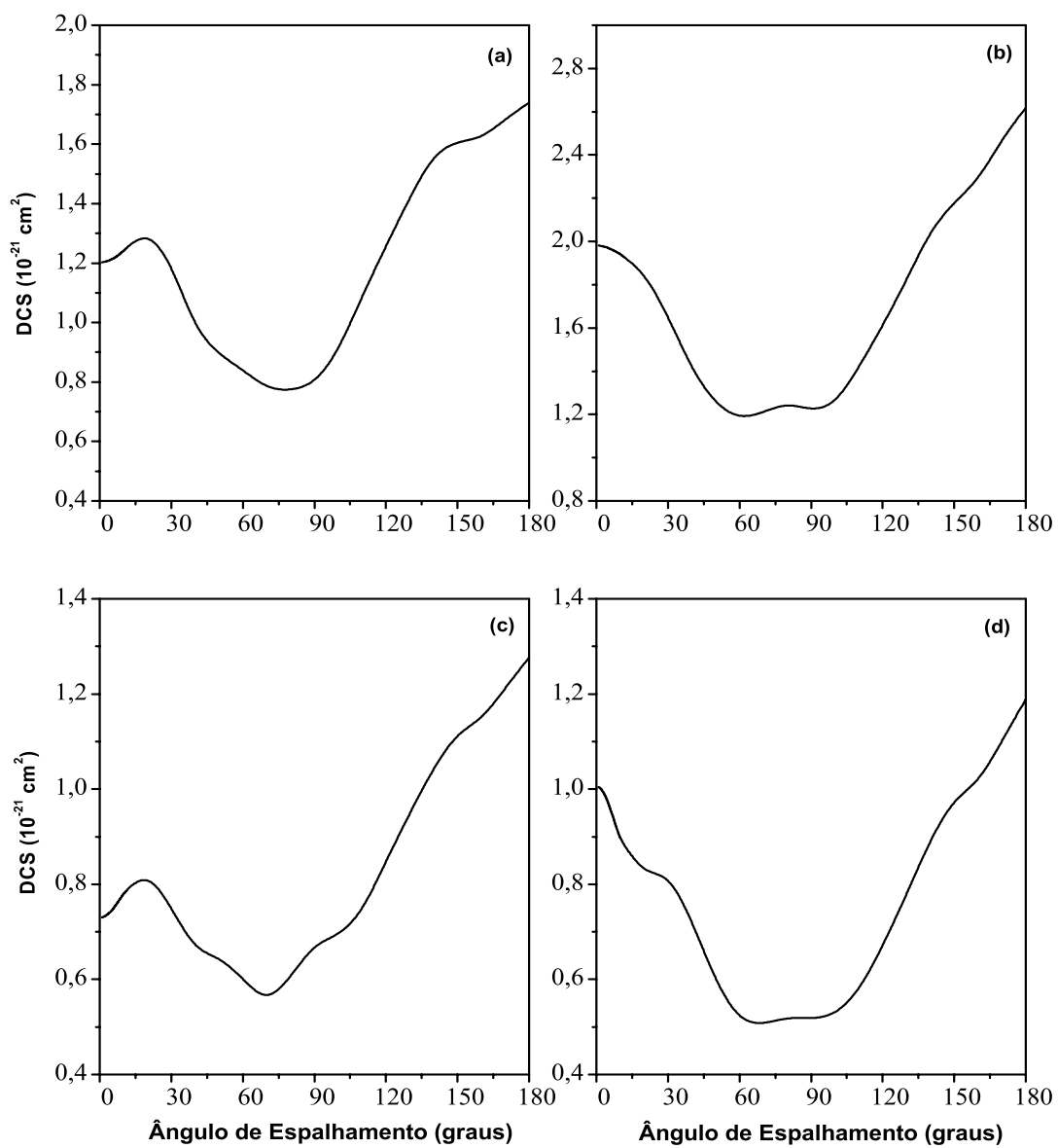


Figura 4.7: Mesmo da Fig. 4.5, para as energias: (a) 330 eV; (b) 335 eV; (c) 350 eV; (d) 370 eV.

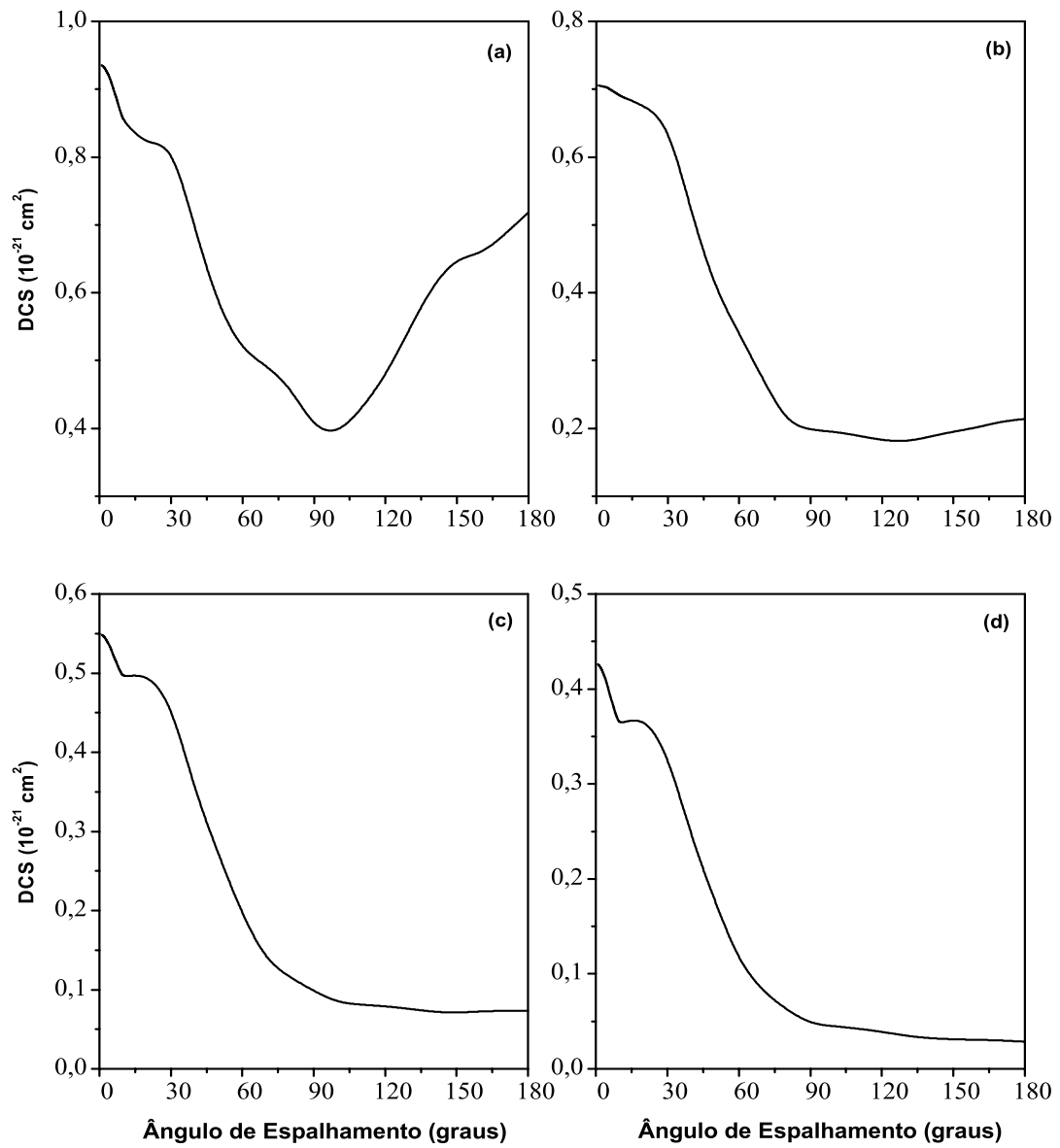


Figura 4.8: Mesmo da Fig. 4.5, para as energias: (a) 400 eV; (b) 500 eV; (c) 600 eV; (d) 700 eV.

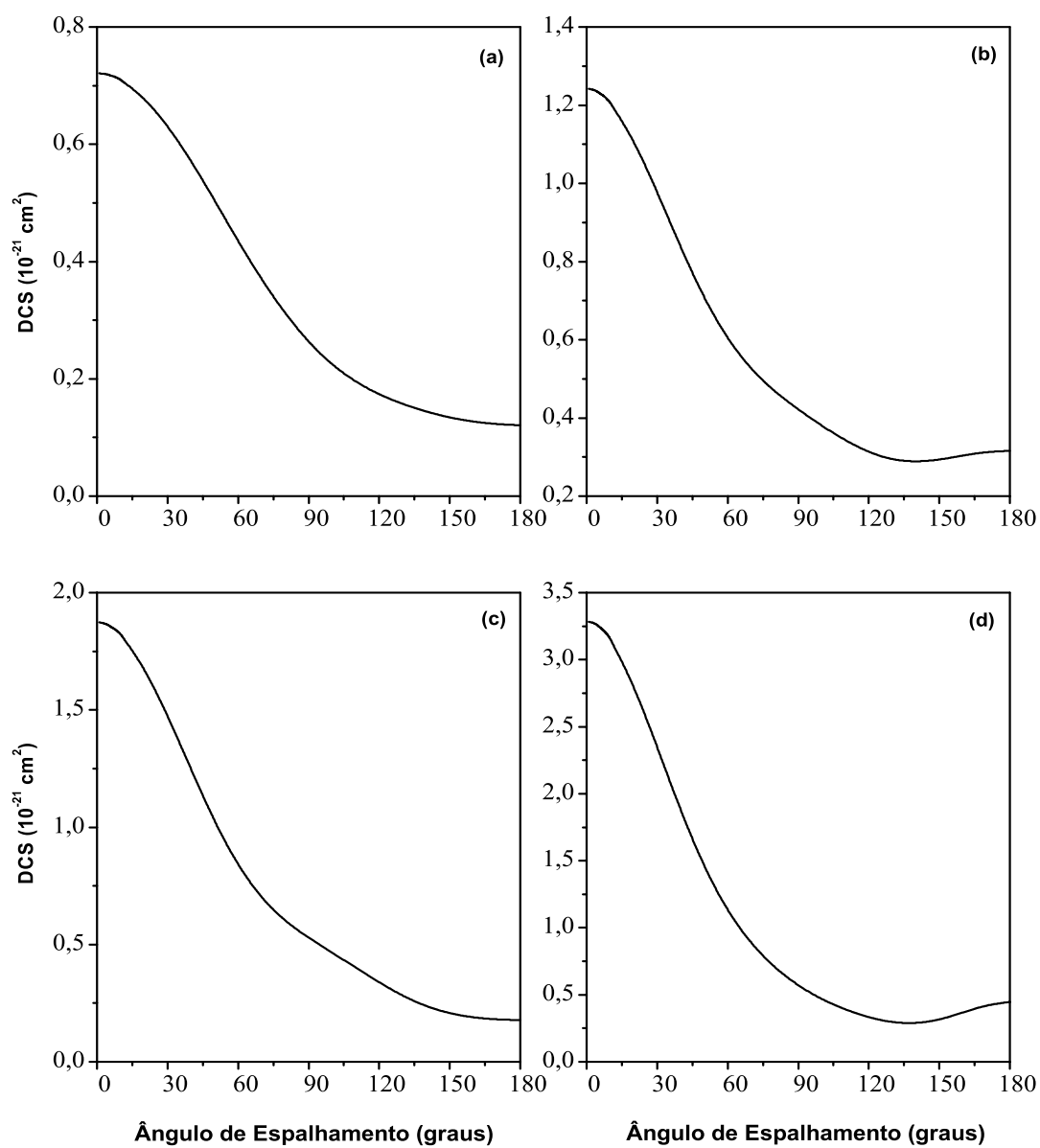


Figura 4.9: DCS para a molécula C_2N_2 , para transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, estado final singleto, para as energias: (a) 305 eV; (b) 310 eV; (c) 320 eV; (d) 350 eV.

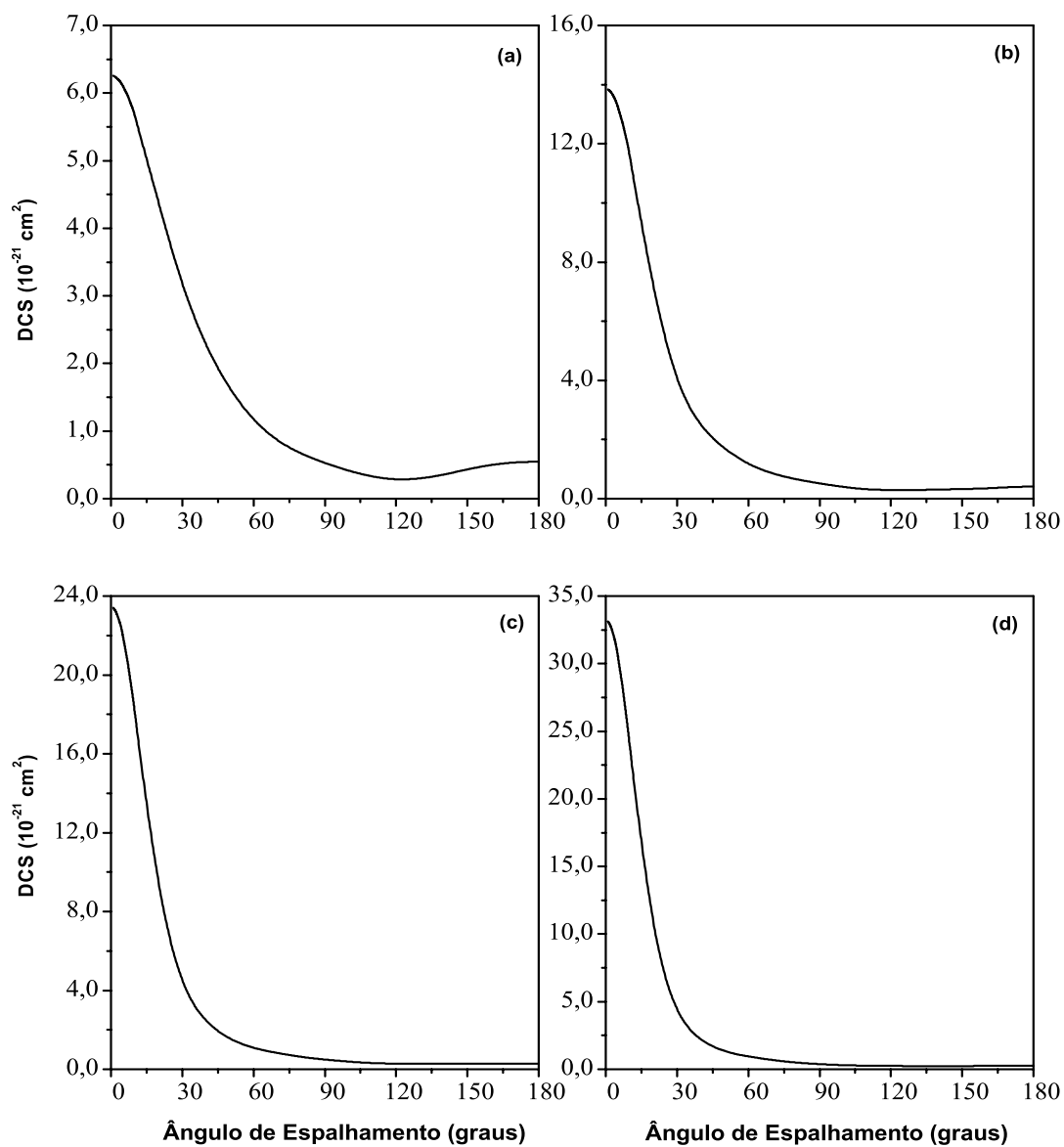


Figura 4.10: Mesmo da Fig. 4.9, para as energias: (a) 400 eV; (b) 500 eV; (c) 600 eV; (d) 700 eV.

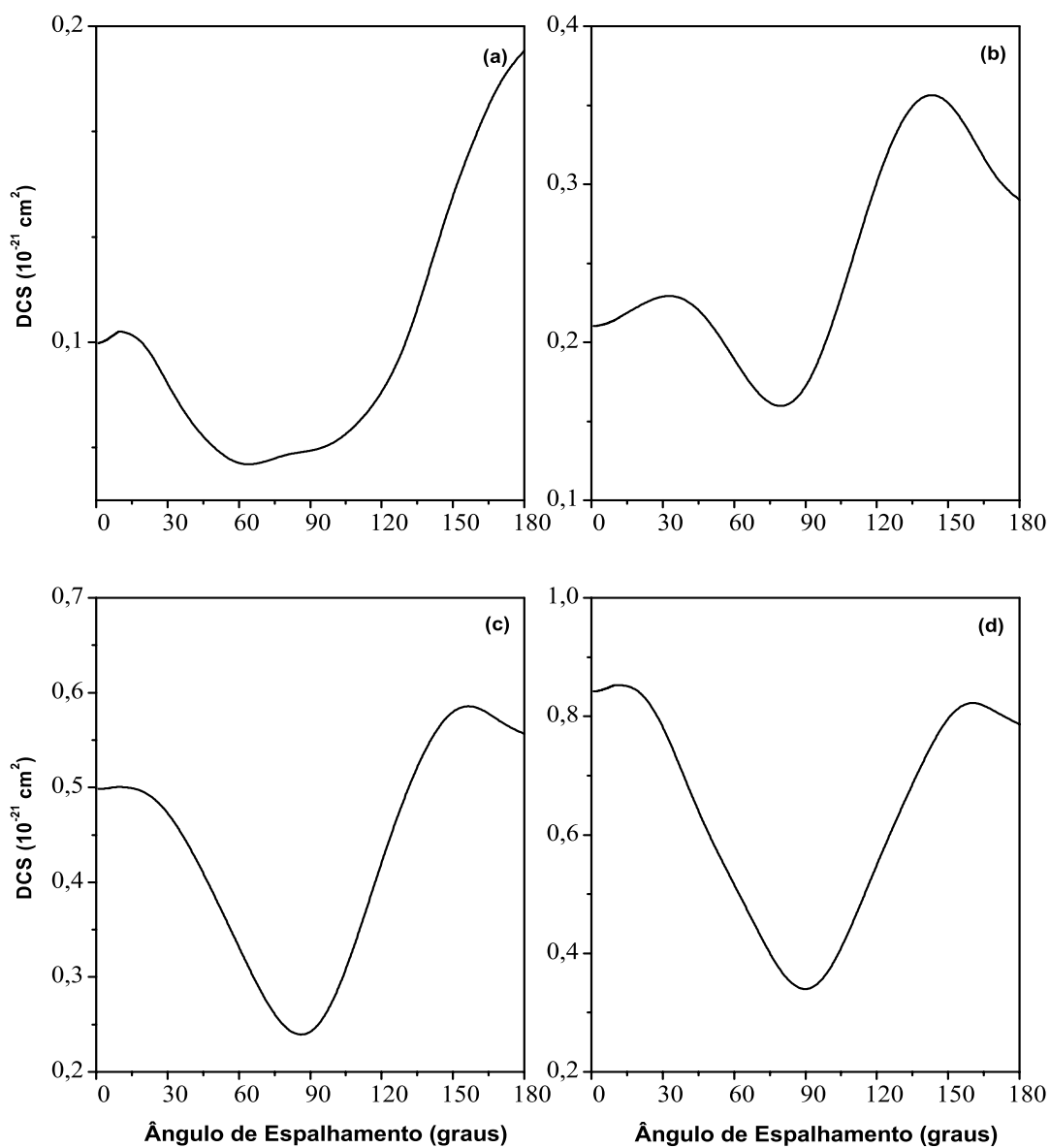


Figura 4.11: DCS para a molécula C_2N_2 , para transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto, para as energias: (a) 300 eV; (b) 302 eV; (c) 304 eV; (d) 305 eV.

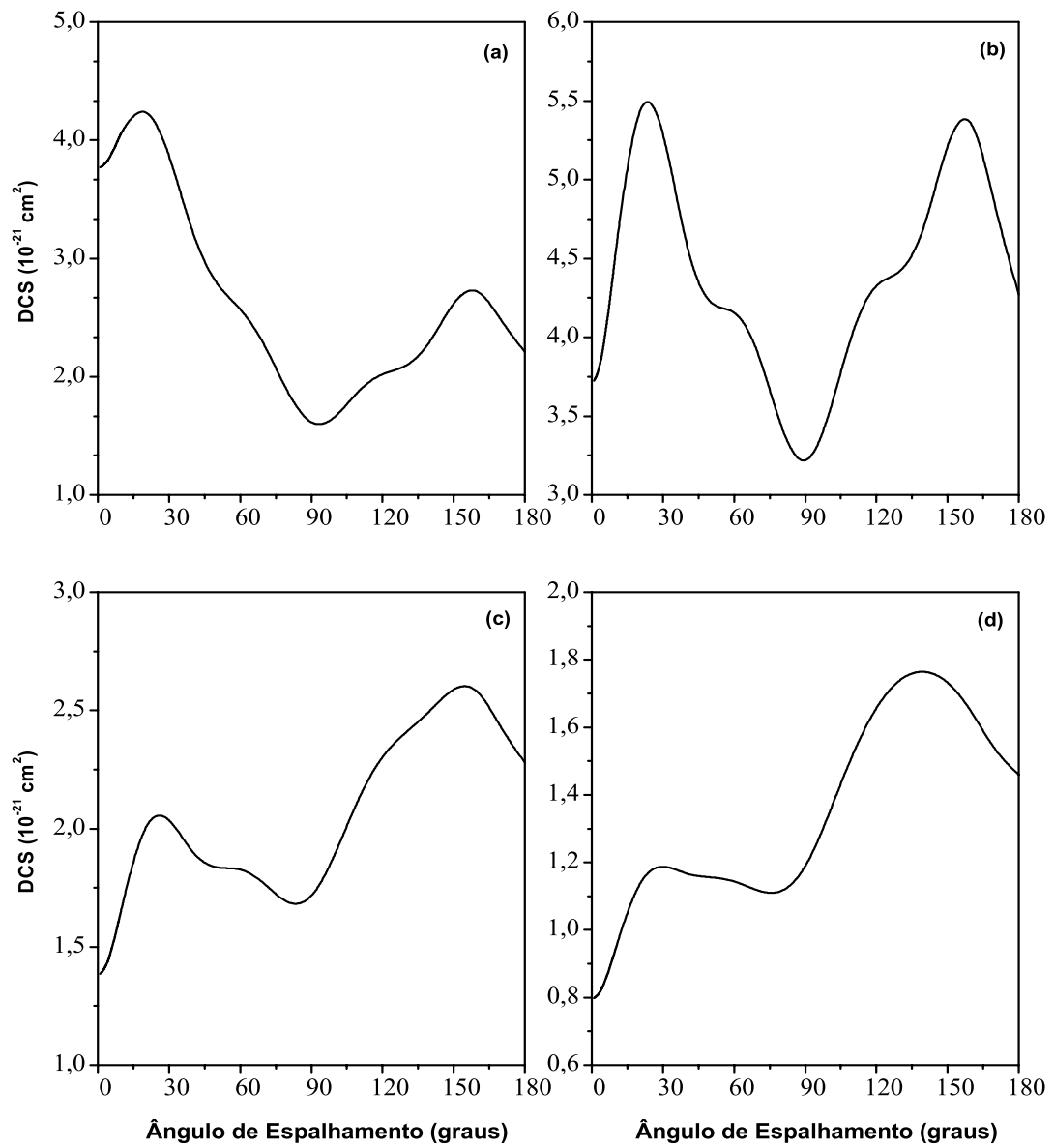


Figura 4.12: Mesmo da Fig. 4.11, para as energias: (a) 307 eV; (b) 308 eV; (c) 309 eV; (d) 310 eV.

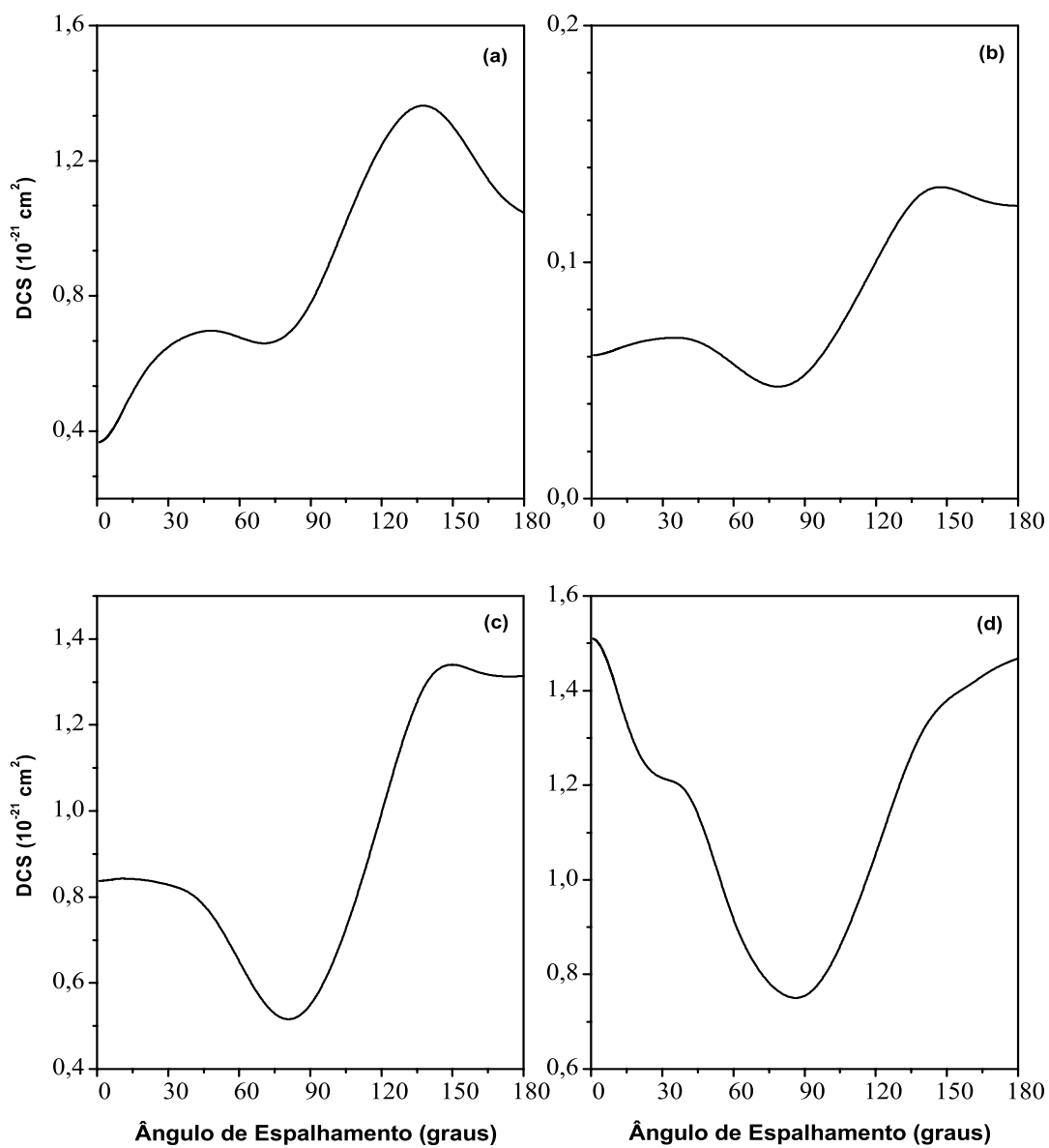


Figura 4.13: Mesmo da Fig. 4.11, para as energias: (a) 312 eV; (b) 320 eV; (c) 322 eV; (d) 327 eV.

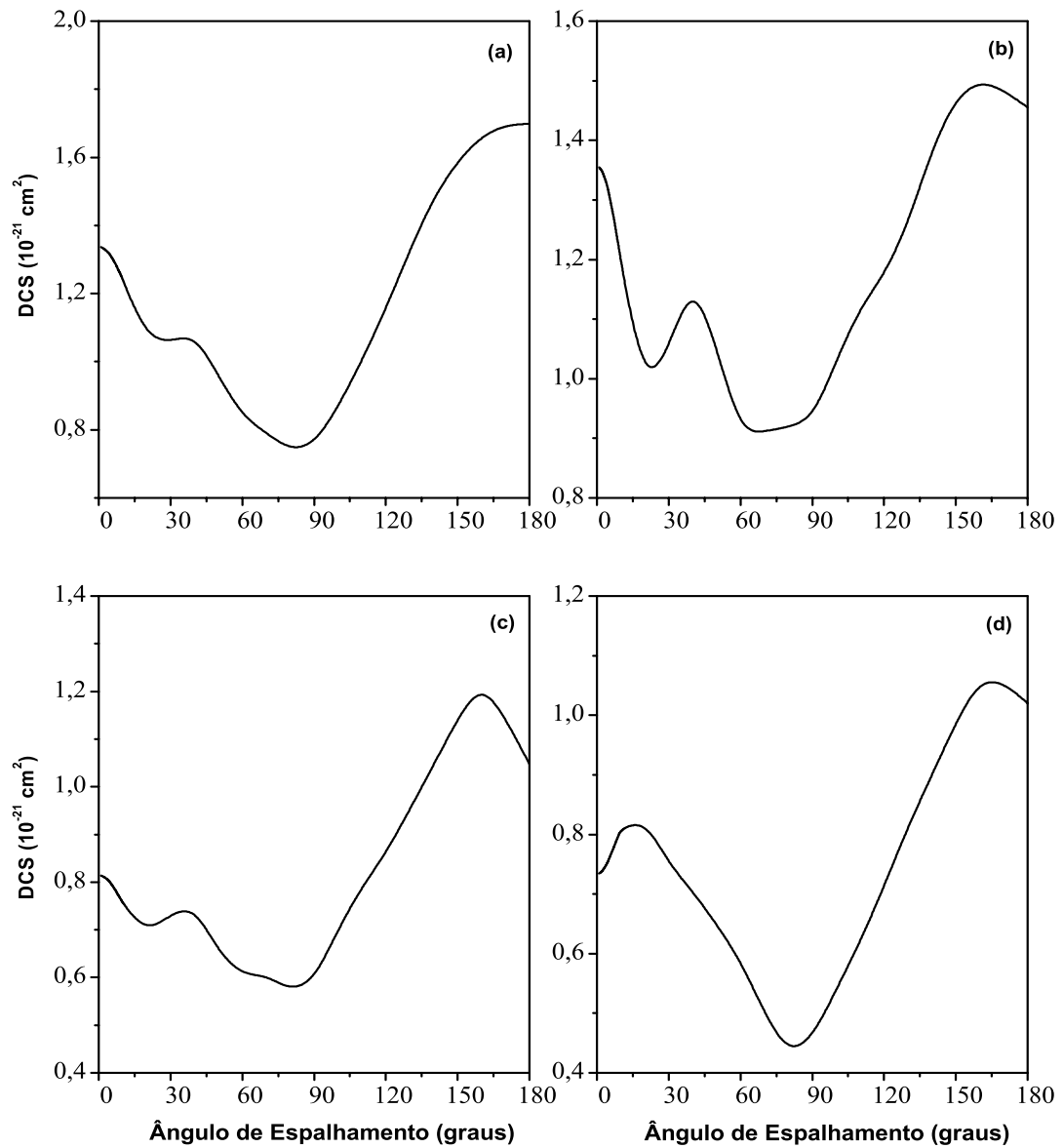


Figura 4.14: Mesmo da Fig. 4.11, para as energias: (a) 330 eV; (b) 340 eV; (c) 350 eV; (d) 370 eV.

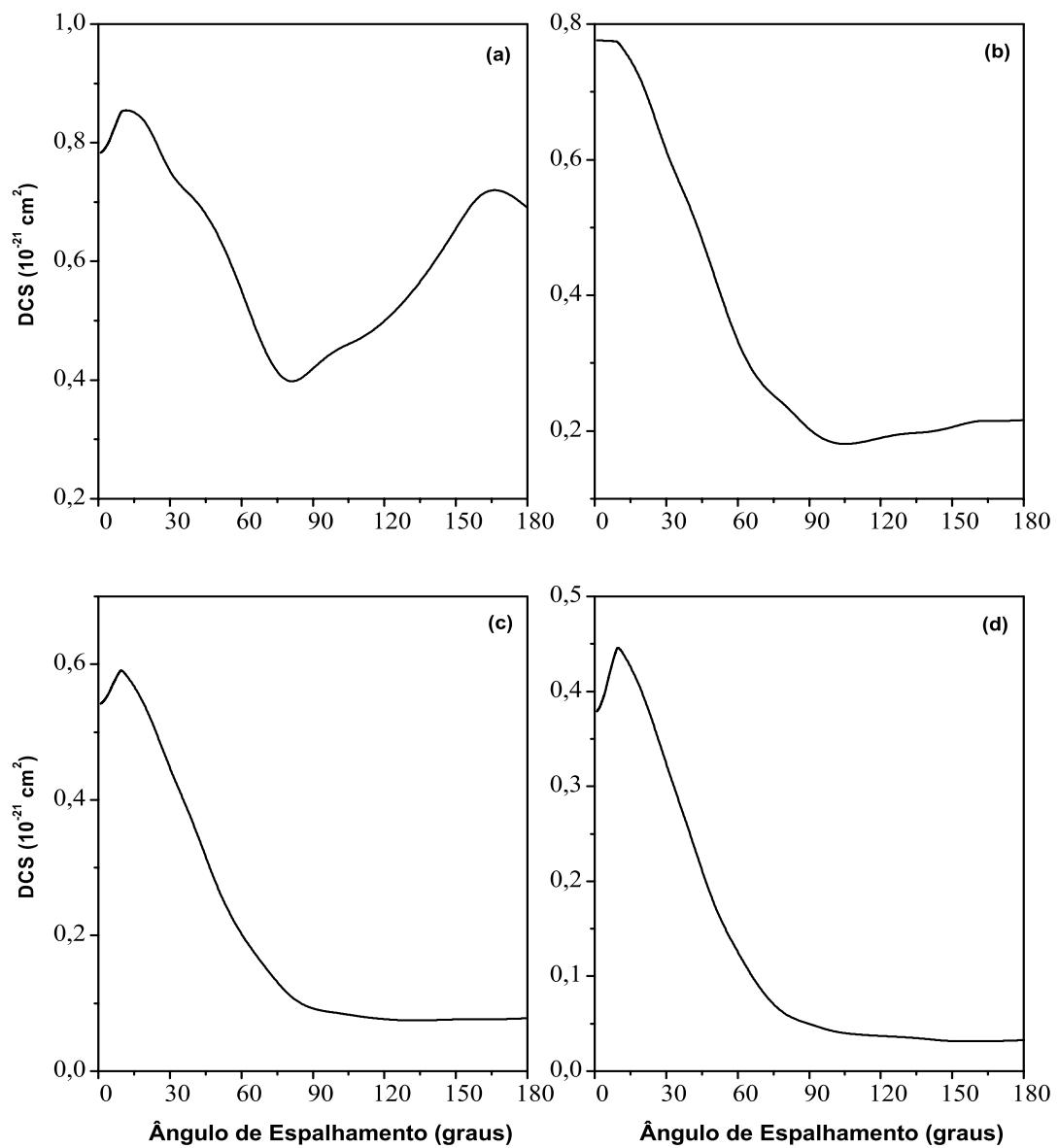


Figura 4.15: Mesmo da Fig. 4.11, para as energias: (a) 400 eV; (b) 500 eV; (c) 600 eV; (d) 700 eV.

Na Fig. 4.16(a) mostramos as seções de choque integradas inelásticas (ICS) para a excitação de elétrons da camada interna $2\sigma_g$ da molécula C_2N_2 para a primeira camada excitada $2\sigma_u\{X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_u(\text{carbono } 1s2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)\}$, na faixa de energias de 300-900eV para o elétron incidente. O comportamento das curvas é o característico para excitações singleto→singleto (crescente) e singleto→triplete (decrecente). Na Fig. 4.16(b) mostramos as ICS, na faixa de energia de 300 – 370 eV, nesta região próxima ao limiar de excitação podemos verificar que há alguns picos que podem indicar ressonância, localizado em torno de 308 e 325 eV para o estado final singleto e 306, 325 e 335 eV para o estado final tripleto.

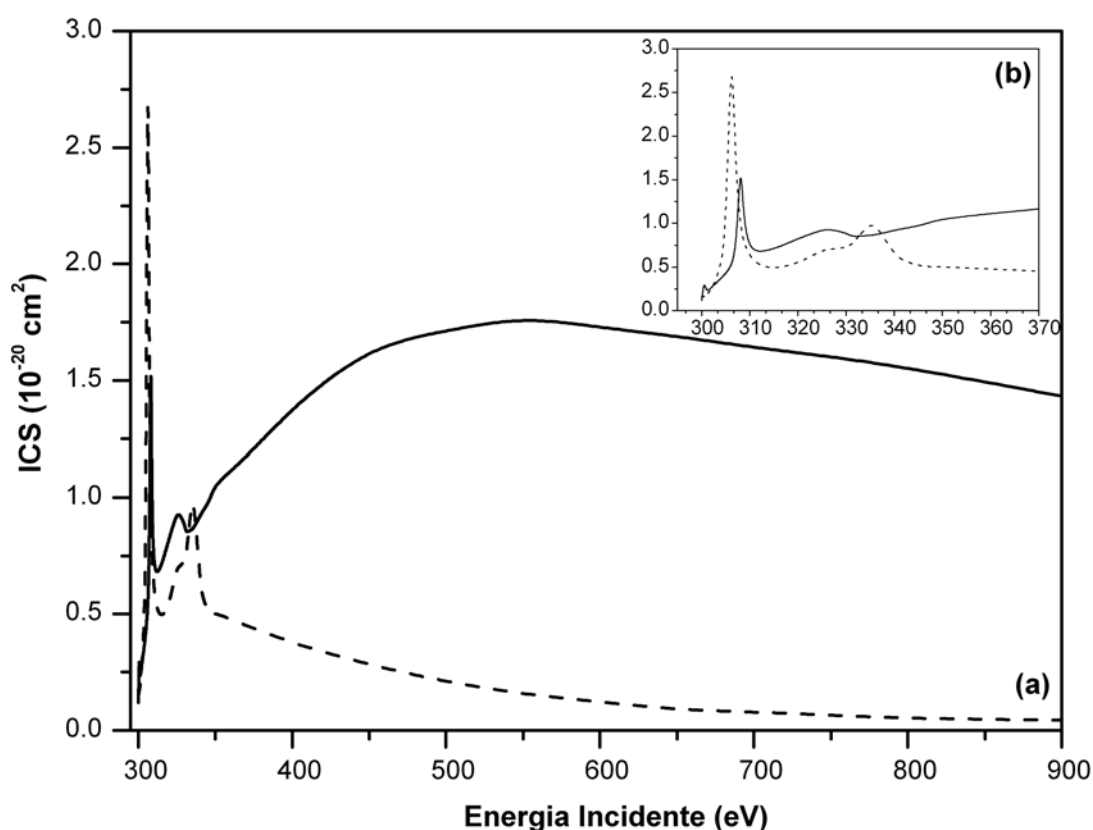


Figura 4.16: ICS para a molécula C_2N_2 , transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, estado final singleto; linha tracejada, estado final tripleto.

Nas Figs. 4.17(a) e (b) mostramos as autofases para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final singleto, na faixa de energia do elétron emergente (espalhado) de 0 – 20 eV (a) e 20 – 50 eV (b), podemos verificar que a primeira ressonância (308 eV) é oriunda dos

canais $^2\Pi_g$ e $^2\Sigma_u$ (a). A segunda ressonância (330 eV) é oriunda do canal $^2\Sigma_u$ (b).

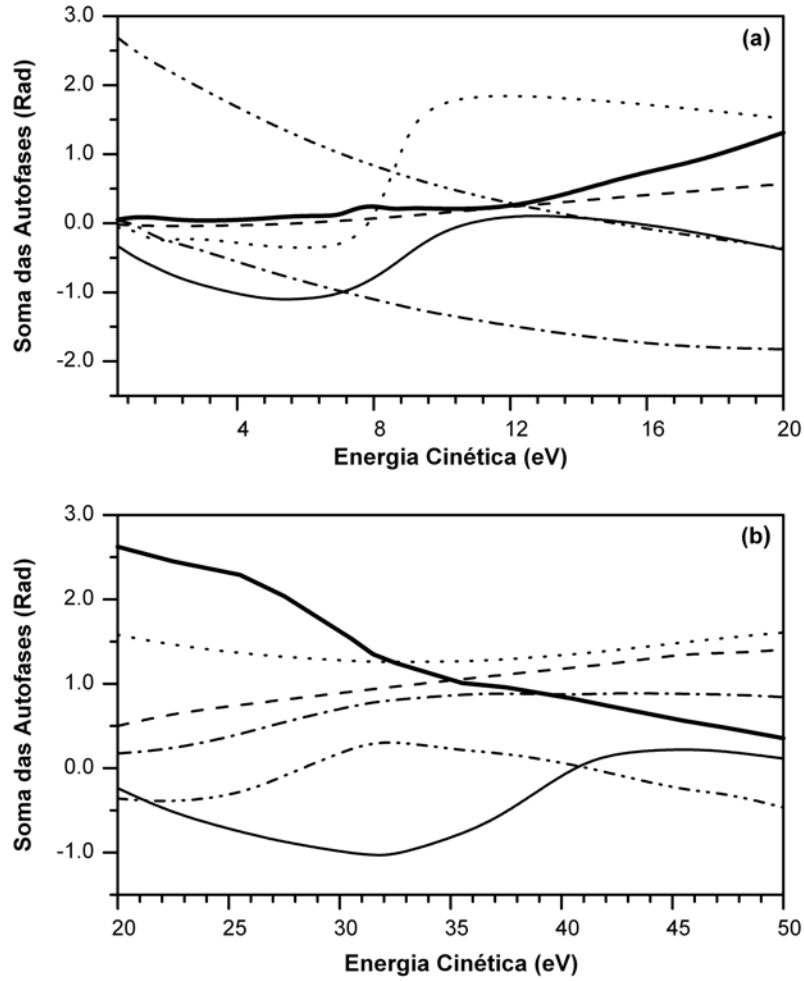


Figura 4.17: Autofases para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto; energia cinética de saída (a) 0-15 eV; (b) 15-30 eV; (c) 30-50 eV. Linha sólida espessa, simetria $^2\Delta_g$; linha tracejada - simetria $^2\Delta_u$; linha pontilhada - simetria $^2\Pi_g$; traço-ponto - simetria $^2\Pi_u$; traço-ponto-ponto - simetria $^2\Sigma_g$; linha sólida - simetria $^2\Sigma_u$.

Nas Figs. 4.18(a), (b) e (c) mostramos as autofases para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto, podemos verificar que a primeira ressonância (306 eV) é oriunda dos canais $^2\Pi_g$ e $^2\Sigma_u$ (a). A segunda ressonância (325 eV) é oriunda do canal $^2\Sigma_g$ (b) e a terceira ressonância (335 eV) do canal $^2\Sigma_u$ (c).

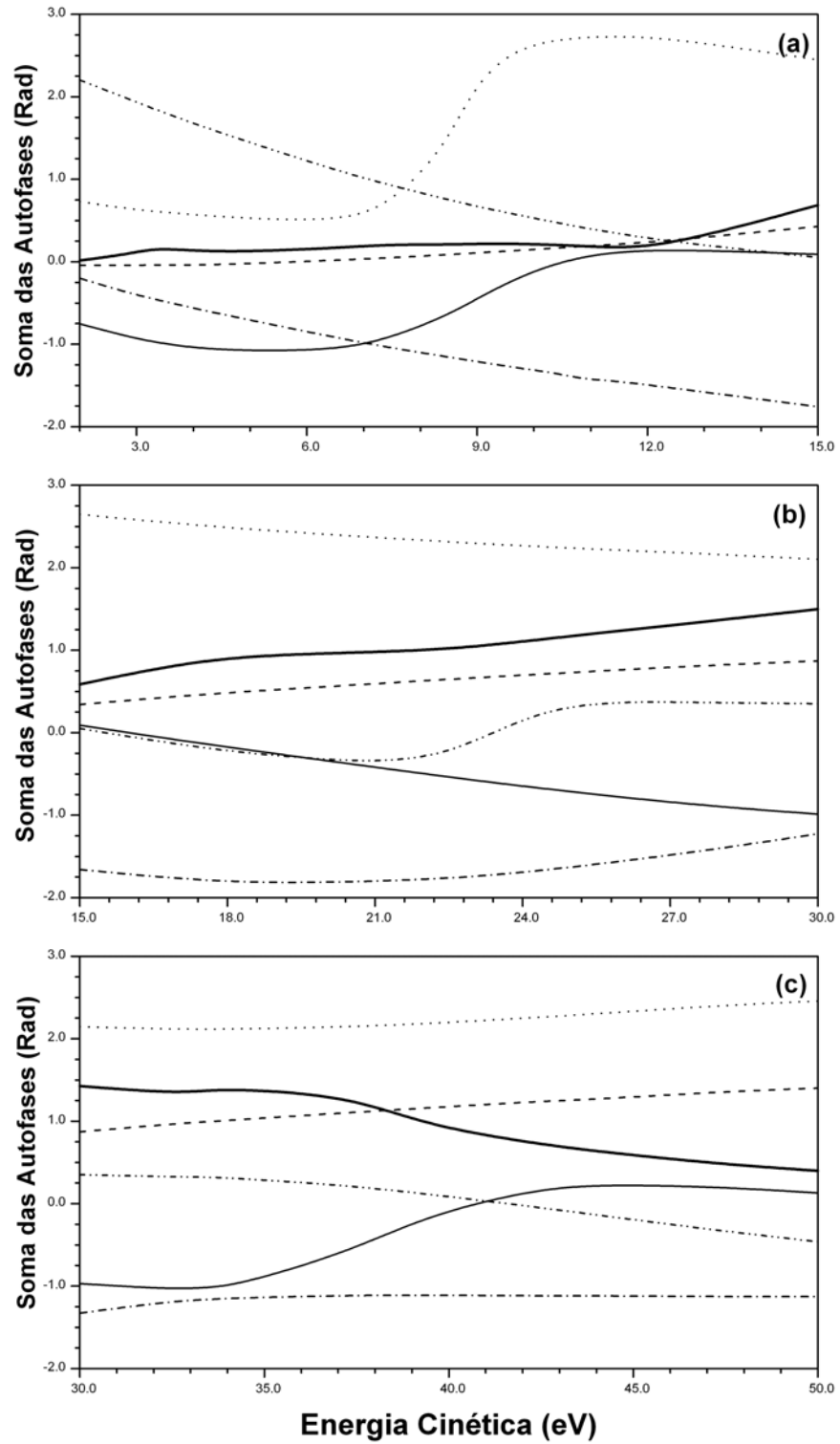


Figura 4.18: Autofases para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tripleto; energia cinética de (a) 0-15 eV; (b) 15-30 eV; (c) 30-50 eV. Linha sólida espessa, simetria $^2\Delta_g$; linha tracejada - simetria $^2\Delta_u$; linha pontilhada - simetria $^2\Pi_g$; traço-ponto - simetria $^2\Pi_u$; traço-ponto-ponto - simetria $^2\Sigma_g$; linha sólida - simetria $^2\Sigma_u$.

Na Fig. 4.19(a) mostramos as seções de choque integradas inelásticas (ICS) para a excitação de elétrons da camada interna $2\sigma_u$ da molécula C_2N_2 para a primeira camada excitada $2\pi_u\{X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_g(\text{carbono } 1s2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)\}$, na faixa de energias de 300-900eV para o elétron incidente. O comportamento das curvas é o característico para excitações singleto→singleto (crescente) e singleto→triplete (decrecente). Na Fig. 4.19(b) mostramos as ICS, na faixa de energia de 300 – 370 eV, nesta região próxima ao limiar de excitação podemos verificar que há alguns picos que podem indicar ressonância, localizado em torno de 340 eV para o estado final singleto e 308 e 336 eV para o estado final tripleto.

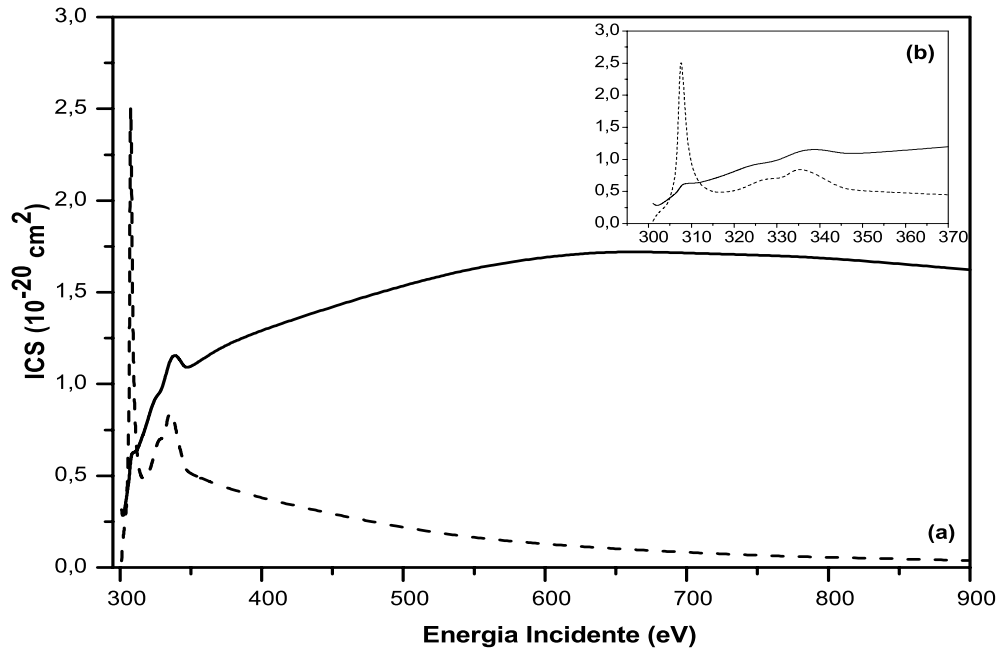


Figura 4.19: ICS para a molécula C_2N_2 , transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, estado final singleto; linha tracejada, estado final tripleto.

Na Fig. 4.20 mostramos as autofases para a transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, em (a) na faixa de energia do elétron emergente (espalhado) de 25 – 50 eV, estado final singleto, podemos verificar que a ressonância (338 eV) é oriunda do canal $^2\Sigma_u$. Em (b) e (c) na faixa de energia do elétron emergente (espalhado) de 0 – 20 eV (a) e 20 – 50 eV (b), estado final tripleto, podemos verificar que a primeira ressonância (308 eV) é oriunda dos canais $^2\Pi_g$ e $^2\Sigma_u$ (a). A segunda ressonância (336 eV) é oriunda do canal $^2\Sigma_u$ (b).

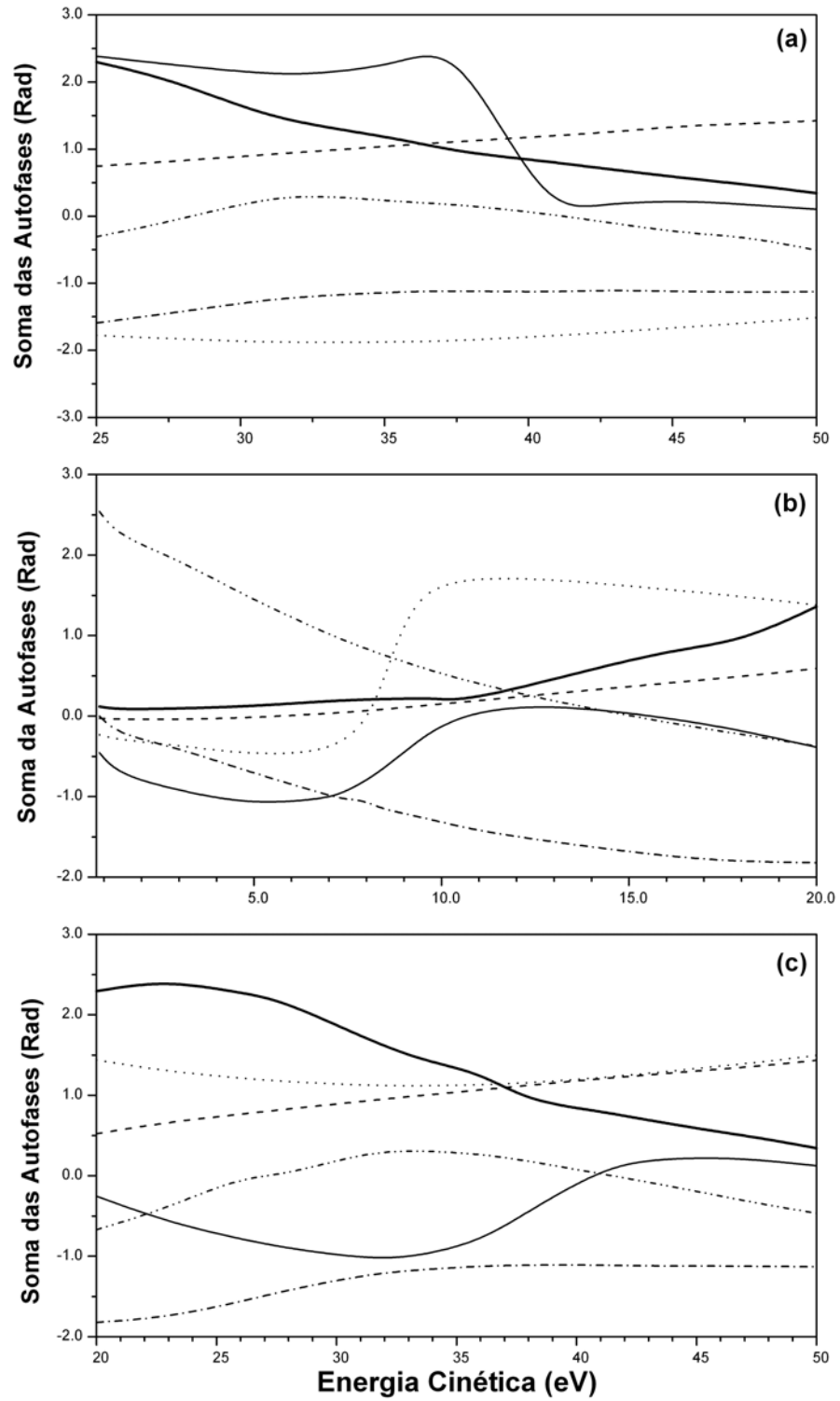


Figura 4.20: Autofases para a transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, estado final (a) singlete, energia cinética de 25-50 eV; (b) tripleto, 0-20 eV; (c) tripleto, 20-50 eV. Linha sólida espessa, simetria $^2\Delta_g$; linha tracejada - simetria $^2\Delta_u$; linha pontilhada - simetria $^2\Pi_g$; traço-ponto - simetria $^2\Pi_u$; traço-ponto-ponto - simetria $^2\Sigma_g$; linha sólida - simetria $^2\Sigma_u$.

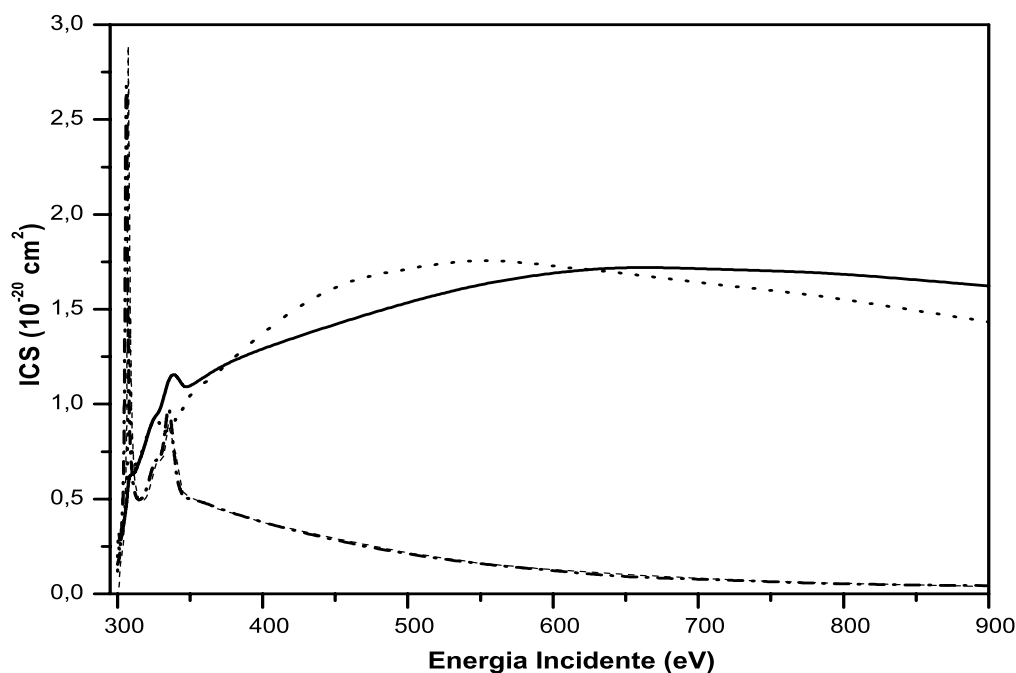


Figura 4.21: ICS para a molécula C_2N_2 . Transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$. Linha sólida, estado final singlete; linha tracejada, estado final tripleto. Transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$. Linha pontilhada, estado final singlete; traço-ponto, estado final tripleto.

Na Fig. 4.21 mostramos a superposição das ICS para as duas transições $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ e $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$ para a molécula C_2N_2 .

4.4 Razão entre as Seções de Choque Integrais

Nos últimos anos, processos envolvendo a promoção ou remoção de um elétron de camada interna por impacto de elétrons, têm sido objeto de interesse de diversos estudos. O processo completo ocorre segundo o esquema apresentado na figura 4.0 No caminho “a” o impacto do elétron incidente com a molécula excita um elétron $1s$ do carbono para o primeiro orbital molecular vazio, gerando os estados excitados singlete e/ou tripleto, $(1s)^{-1}(2p\pi_u)^{1,3}\Pi_u$, e o caminho “b” representa o decaimento da molécula excitada por emissão de um elétron, gerando o estado iônico $C_2N_2^+$. O estado final iônico pode ser o fundamental ou um estado excitado qualquer.

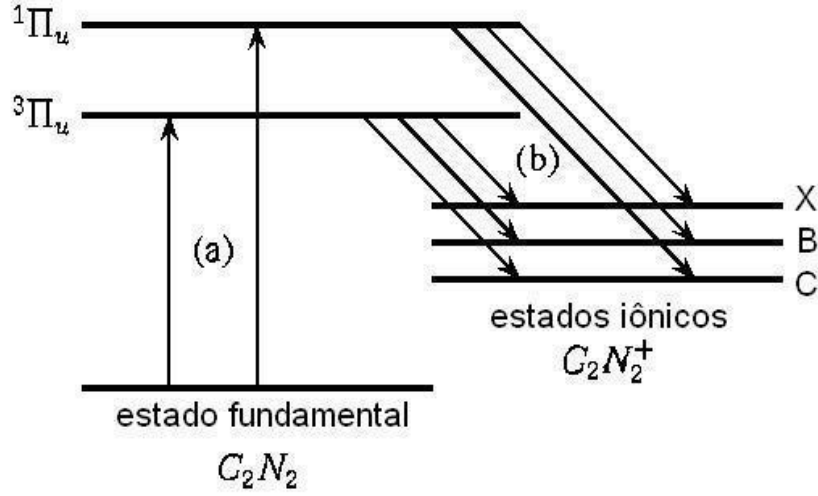


Figura 4.22: Diagrama esquemático mostrando o processo de excitação a partir do estado fundamental do C_2N_2 até um estado auto-ionizante e posterior decaimento deste para um estado iônico qualquer do $C_2N_2^+$.

Para cada ramo do diagrama mostrado na Fig. 4.22, a taxa de formação de um dado estado iônico final depende de duas probabilidades de transição. Uma delas é a probabilidade de excitação para um determinado estado final (que é proporcional a seção de choque $\sigma_{exc}^{trip, sing}$), e a outra é devido a taxa de decaimento para o estado iônico final $\sigma_{dec}^{trip, sing \rightarrow X, B, C}$. Este processo de medida da razão RI(3:1) ou RI(1:3) para o decaimento que conduz à estados iônicos finais, tem sido utilizado para alvos tais como CO_2 , CO , N_2 [44, 45]. Neste trabalho foi observado somente o processo de excitação direta para o estado final tipo $^1,^3\Pi_u$ do C_2N_2 . Deste modo a razão entre as intensidades medidas para a excitação que conduz aos estados excitados singleto ($^1\Pi_u$) e tripleto ($^3\Pi_u$), é dada da seguinte forma:

$$R(A \rightarrow ^3\Pi_u : A \rightarrow ^1\Pi_u) = \frac{\sigma_{exc}^{A \rightarrow trip}}{\sigma_{exc}^{A \rightarrow sing}} \quad (4.3)$$

Nas Figs. 4.23 e 4.24 mostramos a razão tripleto-singleto (RI(3:1)) para as transições $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ e $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, respectivamente, para a molécula C_2N_2 , calculada entre as seções de choque integradas. Verificamos que a razão entre as seções de choque integradas apresenta picos de ressonância bem localizados próximos do limiar de excitação.

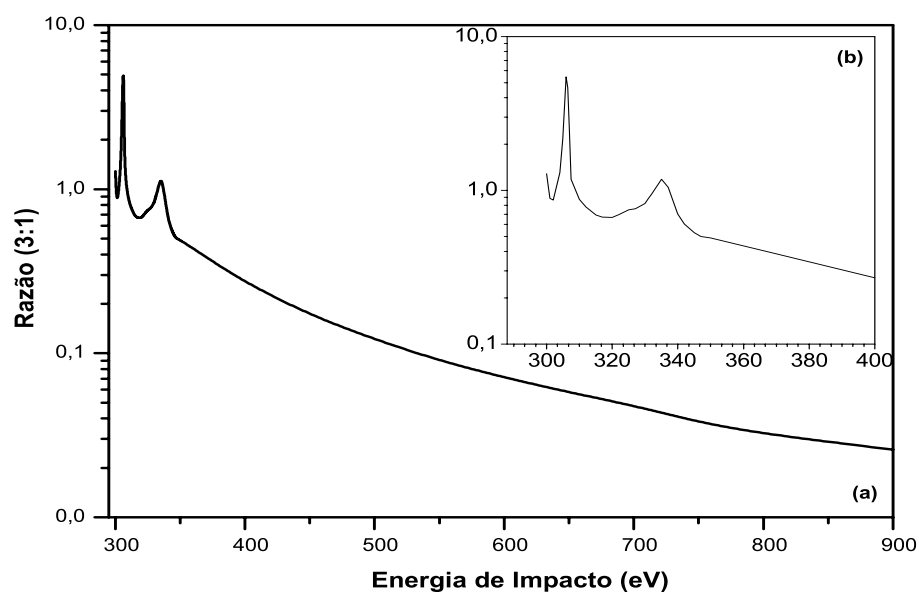


Figura 4.23: $R(3:1)$ para a molécula C_2N_2 , transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$.

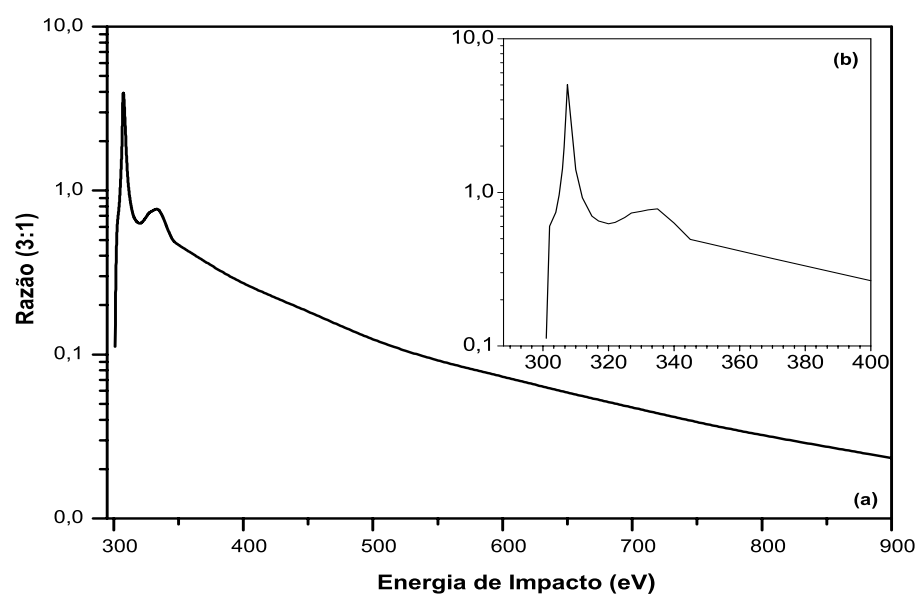


Figura 4.24: $R(3:1)$ para a molécula C_2N_2 , transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$.

Nas Figs. 4.25(a) e (b) comparamos a $RI(3:1)$ calculada para as moléculas C_2N_2 e C_2H_2 , para as transições $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ e $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$ do C_2N_2 e $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$ e $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ do C_2H_2 . Os dados obtidos mostram que as razões para energias maiores apresentam um mesmo comportamento padrão, decaindo monotonicamente, enquanto que na região próxima do limiar de excitação as razões dependem dos constituintes moleculares, pois diferem no comportamento e, também, nas quantidades. O padrão seguido mostra que quantitativamente a $RI(3:1)$, depende, na região fora da ressonância, do fato de as moléculas serem poliatômicas e em particular do número de átomos de carbono presentes na molécula.

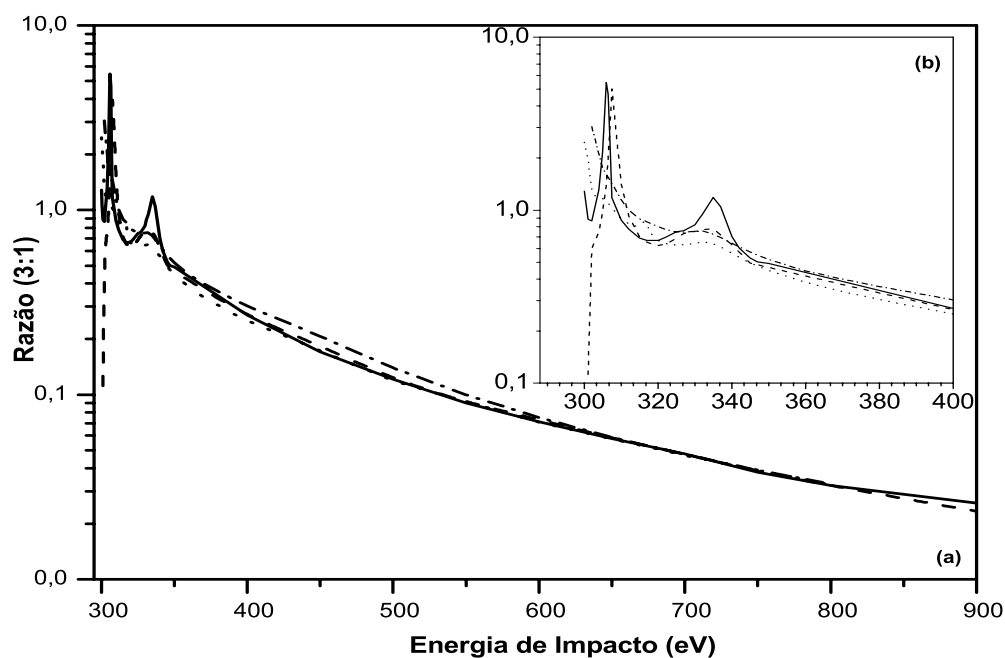


Figura 4.25: Comparação das $RI(3:1)$ para a molécula C_2N_2 e C_2H_2 [13], energias de (a) 298-900 eV (b) 298-400 eV. Linha sólida, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha tracejada; transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha pontilhada, transição $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$, C_2H_2 ; traço-ponto, transição $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$, C_2H_2 .

Na Fig. 4.26 comparamos a $RI(3:1)$ calculada para as moléculas C_2N_2 e CO_2 , para as transições $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ e $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$ do C_2N_2 , e $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ do CO_2 , comparadas com os resultados experimentais de Almeida e col. [44], para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, da molécula CO_2 . Nota-se a boa concordância entre os dois conjuntos de dados, apesar

de que nas baixas energias os dados experimentais são muito esparsos e não mostram as ressonâncias obtidas pelo nosso método.

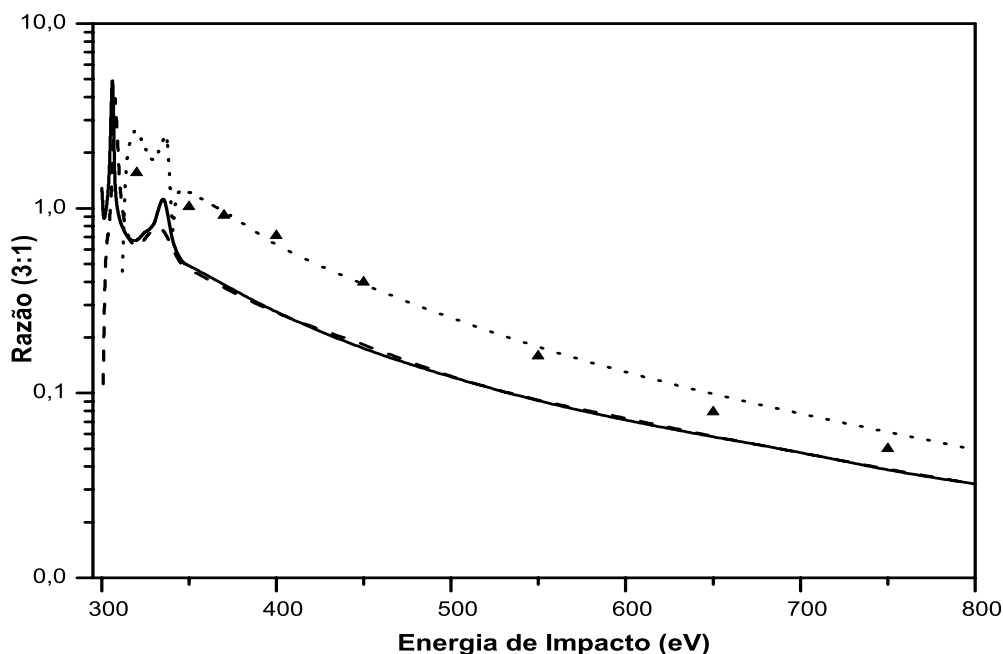


Figura 4.26: Comparação das RI(3:1) para a molécula C_2N_2 e CO_2 . Linha sólida, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha tracejada; transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha pontilhada, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, CO_2 [9]; triângulos cheios, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, CO_2 , resultados experimentais de Almeida e col. [44].

Na Fig. 4.27 comparamos a RI(3:1) calculada para as moléculas C_2N_2 , CO_2 , OCS, CO e CS_2 . Os dados obtidos mostram que as razões para energias maiores apresentam um mesmo comportamento, apesar de diferirem em quantidade, enquanto que na região próxima do limiar de excitação, as razões dependem dos constituintes moleculares. O padrão seguido mostra que quantitativamente a RI(3:1), depende, na região fora da ressonância, do fato de as moléculas serem diatômicas, triatômicas ou poliatômicas e em particular do número de átomos de carbono presentes na molécula.

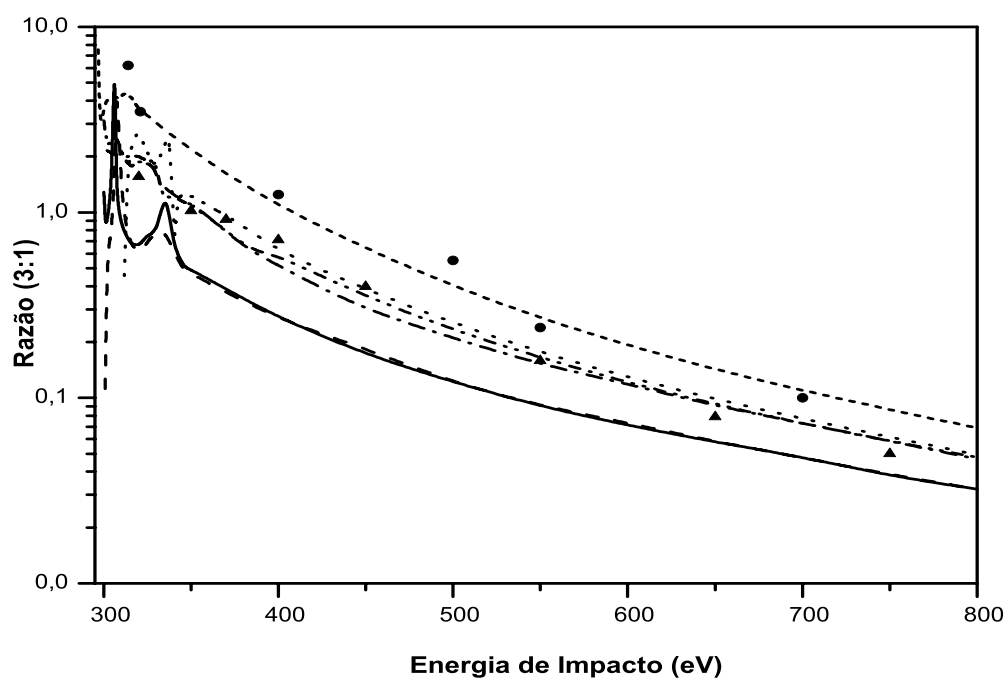


Figura 4.27: Comparação das RI(3:1) para a molécula C_2N_2 , CO_2 , OCS, CO e CS_2 . Linha sólida, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha tracejada; transição $2\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, C_2N_2 ; linha tracejada curta; transição $2\sigma \rightarrow 2\pi$, CO [10]; linha pontilhada, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, CO_2 [9]; traço-ponto, transição $2\sigma_g \rightarrow 3\pi_u$, CS_2 [12]; traço-ponto-ponto, transição $3\sigma \rightarrow 4\pi$, OCS [12]; triângulos cheios, transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, CO_2 , resultados experimentais de Almeida e col. [45]; círculos cheios, transição $\sigma \rightarrow \pi$, CO, resultados experimentais Almeida e col. [44].

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, fizemos uma aplicação do método da onda distorcida (DWA) combinado com o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM), para calcular as seções de choque diferenciais inelásticas (DCS) e as seções de choque integrais inelásticas (ICS), a partir da excitação de elétrons de camadas internas da molécula C_2N_2 . O motivo por termos escolhido tal molécula, é devido ao fato de que nosso grupo já estudou várias moléculas menores contendo pelo menos um átomo de carbono em sua constituição molecular. Sendo assim, pelo fato da molécula C_2N_2 possuir um número de elétrons maior, verificamos que os resultados para DCS, ICS e para RI(3:1) apresentam alguma semelhança com as mesmas grandezas calculadas para outras moléculas que já estudamos.

Não encontramos dados experimentais ou teóricos, relatados na literatura para DCS e ICS, assim, nossos resultados não foram comparados com dados relativos a mesma molécula. Assim, fizemos uma comparação com os resultados, por nós obtidos do GOS e ICS, com a molécula C_2H_2 . Verificamos que para a molécula C_2N_2 a razão entre as seções de choque apresentam picos de ressonâncias bem localizados. Notamos que para todas as moléculas, aqui analisadas, que nosso grupo já havia trabalhado, as RI(3:1) apresentam comportamentos semelhantes nas energias mais altas, enquanto que para as energias próximas do limiar de excitação as RI(3:1) apresentam comportamentos diferenciados. Isto leva a crer que na região próxima do limiar de excitação as RI(3:1) dependem mais fortemente dos constituintes que compõem a vizinhança. Verificamos, ainda, que a razão entre as seções de choque integradas apresenta picos de ressonância bem localizados próximos do limiar de excitação.

Referências

- [1] A. P. Hitchcock, J. Electron Spectr., **112** 9 (2000).
- [2] T. X. Carrol, K. J. Borge, L. J. Saethre, J. D. Bozek, E. Kukk, J. A. Hahne e T. D. Thomas, J. Chem. Phys., **116** 10221 (2002).
- [3] I. Harrison e G. C. King, J. Phys. B: At. Mol. Phys., **19** 447 (1986).
- [4] I. Harrison e G. C. King, J. Electron Spectr., **43** 155 (1987).
- [5] D. M. Dickinson, C. A. Quarles e C. E. Blount, J. Electron Spectr., **53** 193 (1990).
- [6] C. E. Blount e D. M. Dickinson, J. Electron Spectr., **61** 367 (1993).
- [7] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelins, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne e Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules (North-Holland, Amsterdam) (1969).
- [8] J. Stöhr, R. Prins (Ed.), X-Ray Absorption, Principal Application, Techniques os EXAFS, SEXAFS and XANES (Wiley, New York) (1986).
- [9] T. Kroin, S. E. Michelin, K.T. Mazon, D. P. Almeida e M. T. Lee. J. Mol. Struct.-Theoc., **464** 49 (1999).
- [10] T. Kroin, S. E. Michelin e M. T. Lee. J. Phys. B: At. Mol. Phys., **34** 1829 (2001).
- [11] T. Kroin, S. E. Michelin, A. S. Falck e F. Arretche, M. T. Lee e I. Iga. Phys. Rev. A, **68** 012701 (2003).
- [12] S. E. Michelin, T. Kroin, A. S. Falck, E. A. y Castro, O. Pessoa, H. L. Oliveira e M. T. Lee. J. Phys. B: At. Mol. Phys., **36** 1525 (2003).

-
- [13] O. Pessoa, *Cálculo das Seções de Choque Diferencial e Integrais para a Excitação Eletrônica de Camadas Internas da Molécula C_2H_2* . Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Física - UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado.
- [14] R. R. Lucchese e V. McKoy, Phys. Rev. A **21**, 112 (1980).
- [15] R. R. Lucchese, D. K. Watson e V. McKoy, Phys. Rev. A **22**, 421 (1980).
- [16] R. R. Lucchese e V. McKoy, Phys. Rev. A **25**, 1963 (1982).
- [17] R. R. Lucchese, G. Raseev, e V. McKoy, Phys. Rev. A **25**, 2572 (1982).
- [18] D. R. Watson, R. R. Lucchese, V. McKoy e T. N. Rescigno, Phys. Rev. A **21**, 738 (1980).
- [19] A. W. Fliflet e V. McKoy, Phys. Rev. A **21**, 1863 (1980).
- [20] N. F. Mott e H. S. W. Massey, *Theory of Atomic Collisions*, Oxford University Press, Oxford.
- [21] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North Holland, Amsterdam, 3rd ed, 1983.
- [22] B. H. Bransden e C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, Londres, (1983).
- [23] B. A. Lippmann and J. Schwinger, *Variational Principles for Scattering Processes I*. Phys. Rev. **79**(3) 469-480 (1950).
- [24] N. F. Lane, *The Theory of Electron-Molecule Collision*, Rev. Mod. Phys. **52**(1) p. 29, (1980).
- [25] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Allyn and Bocon, Boston, (1970).
- [26] Air Liquide Company, Quai D'Orsay, Paris, France, (1902).
- [27] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1966).
- [28] T. H. Dunning, J Chem. Phys., **55** 716 (1971).

-
- [29] W. B. Dealmeida e A. Hinchliffe, *Theo-J. Mol. Strut.*, **65** 77 (1990).
- [30] W. A. Goddard e W. J. Hunt, *Chem. Phys. Let.*, **24** 464 (1974).
- [31] A. P. Hitchcock e C. E. Brion, *Chem. Phys.*, **37** 319 (1979).
- [32] F. H. M. Faisal, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **3** 636 (1970).
- [33] F. E. Harris e H. H. Michels, *J. Chem. Phys.*, **43** 165 (1965).
- [34] T. N. Rescigno, C. W. McCurdy e V. McKoy, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **7** 2396 (1974).
- [35] P. G. Burke e A. L. Sinfailam, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **3** 641 (1970).
- [36] M. T. Lee e V. McKoy, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **15** 3971 (1982).
- [37] M. T. Lee, L. M. Brescansin e M. A. P. Lima, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **23** 3859 (1990).
- [38] M. T. Lee, L. E. Machado, E. P. Leal, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima e F. B. C. Machado, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **23** L233 (1990).
- [39] D. A. Levin, A. W. Fliflet e V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **21** 1202 (1980).
- [40] M. T. Lee, L. E. Machado L. M. Brescansin,e G. D. Menezes, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **24** 509 (1991).
- [41] M. T. Lee, M. M. Fujimoto, S. E. Michelin, L. E. Machado e L. M. Brescansin, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **25** L505 (1992).
- [42] M. T. Lee, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, L. E. Machado e E. P. Leal, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **23** 4331 (1990).
- [43] H. M. B. Roberty, C. E. Bielschowsky e G. G. B. de Souza, *Phys. Rev. A*, **44** 1694 (1991).
- [44] D. P. Almeida, G. Dawber, G. C. King. e B. Palasthy., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **32** 3157 (1999).
- [45] D. P. Almeida, G. Dawber e G. C. King. *Chem. Phys. Let.*, **233** 1-4 (1995).